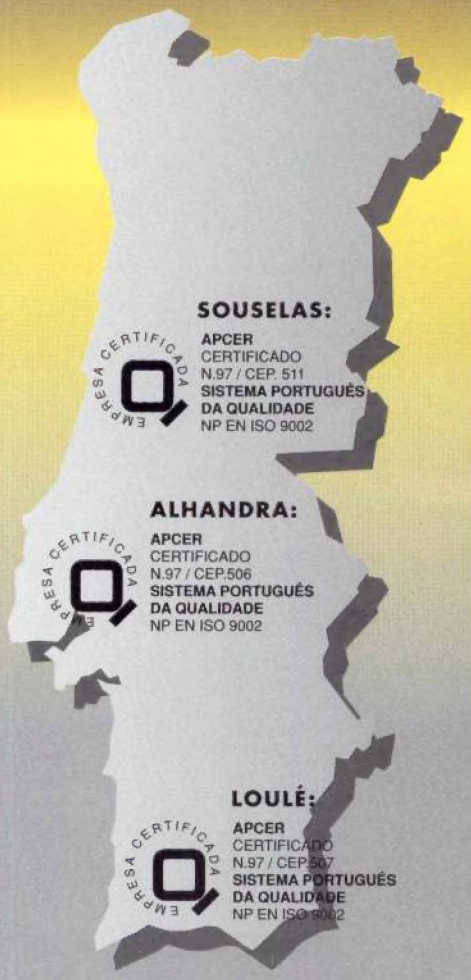
TÉCNICA

Revista de Engenharia

Publicação trimestral
de investigação científica e desenvolvimento
nº1-2/98 ISSN 0040-1714 Jan.-Jun. 98

Competitividade

CERTIFICAÇÃO DOS CENTROS DE PRODUÇÃO



CIMPOR

INDÚSTRIA DE CIMENTOS, S.A.

Rua Alexandre Herculano, 35 • APARTADO 2211 - 1106 LISBOA CODEX
Tel.: (351.1) 311 81 00 - Teleg. CIMPOR LISBOA
Telex 12433 CIMPOR P - Fax: (351.1) 356 13 81

índice

Editorial 3

ARTIGO CONVIDADO

Nonlinear wave Phenomena in Optical Fibres: Maria Hermínia Marçal 5

COMUNICAÇÕES CIENTÍFICAS

Elaboração de Critérios de Medição de Ângulos em Sprays: Isabel S. Carvalho, Manuel V. Heitor e Dina Santos 23

As Paredes dos Edifícios Antigos: Fernando Farinha da Silva Pinho 31

Preparação, Condução e Organização de um Grande Empreendimento de Engenharia (o caso do aeroporto internacional de Macau): António Diogo Pinto, Prof. IST 39

Corrosão a Alta Temperatura: César A.C. Sequeira 47

FICHA TÉCNICA:

TÉCNICA, Revista de Engenharia
Publicação trimestral - p.v.p. 600$00
distribuição gratuita aos sócios da AEIST e aos docentes do IST
ISSN 0040-1714
Depósito legal 85 962/95
Registo de Imprensa 101407

Propriedade
Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico
Av. Rovisco Pais, P – 1000 Lisboa, Portugal
Contrib. N.º 501 055 606

Administração, Serviços Comerciais e Assinaturas
Av. Rovisco Pais, P - 1000 Lisboa, Portugal
Telef: 351 -1- 848 10 18/841 74 10
Fax: 351 -1- 847 40 14/849 92 47
Correio Electrónico – aeistdoc © eta.ist.utl.pl

Direcção
Director Científico: Manuel Abreu Faro
Director Executivo: Nuno Catarino
Vogal: João Silva
Secretariado e Produção: Paula Carvalho

Concepção Gráfica
Traça Design
Praça da Alegria, 6 - 2.º Esq. – 1200 Lisboa
Telef: (01) 343 13 21
Fax: (01) 343 13 24

Publicidade
Dossier Comunicação e Imagens, Lda.
R. Eça de Queirós, 18 – 2.º Lisboa
Telef: (01) 355 92 94/5 – 353 73 21
Fax / Telef: (01) 353 73 16

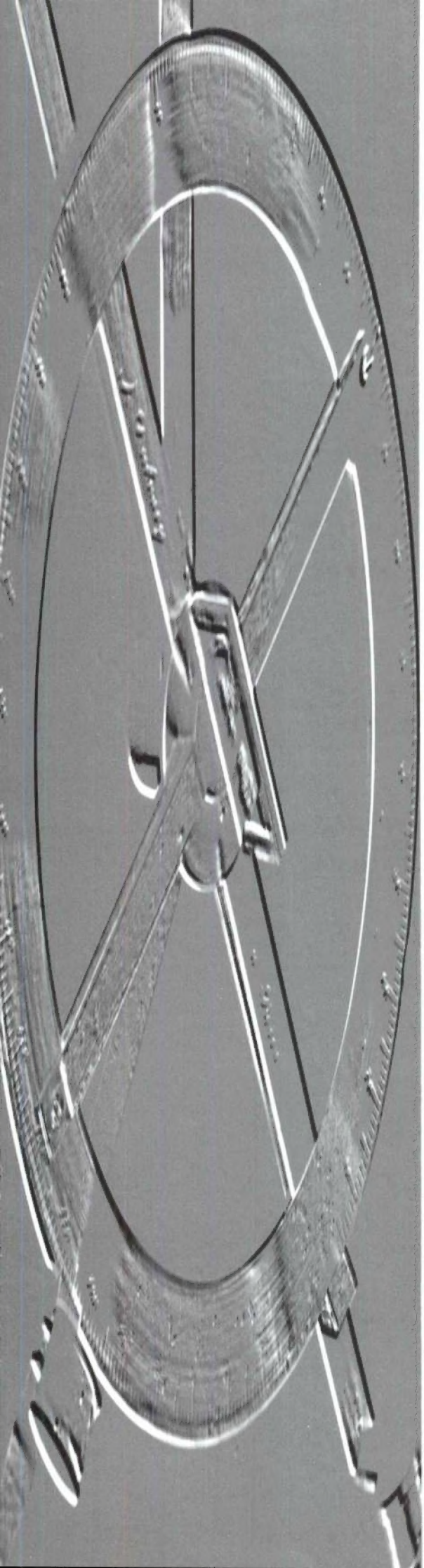
Execução Gráfica
Gráfica Maiadouro, S.A.
VERMOIM – 4470 Maia
Telef. (02) 943 97 10
Fax: (02) 943 97 18
Delegação em Lisboa
Telef. (01) 799 41 20
Fax: (01) 796 92 79
Tiragem: 5000 ex.

Apoio
Conselho Directivo do Instituto Superior Técnico

TÉCNICA
Revista de Engenharia
Publicação trimestral
de investigação científica e desenvolvimento

Aqui poderia estar um anúncio seu.

Para mais informações contacte-nos pelos telefs.: (01) 355 92 94/5 - 353 73 21 – Fax/Telef.: (01) 353 73 16
ou escreva-nos para: DOSSIER, comunicação e imagem, Lda., R. Eça de Queirós, 18-2.° – 1000 LISBOA



EDITORIAL

Desde sempre, a Técnica
acompanha e dá notícia do I.S.T.,
do seu saber e actividade.
Tempos houve em que aparecia
todos os meses.
Apenas se suspendia pelas férias.
As circunstâncias e o pragmatismo
dos colaboradores
era outro. Entende-se, é lógico.
No entanto, nunca o Instituto dispôs
de tantos,
professores, investigadores, alunos.
Nunca a actividade científica e tecnológica
foi tão intensa e fértil em possibilidades.
Entendida nas suas últimas finalidades,
a Técnica oferece um espaço
onde, publicar,
é reciprocamente útil
para a Revista e para quem publica.
Quanto se exige é qualidade e responsabilidade.
Excelente exercício, princípio de voar
para os novos
que, devidamente credenciados, são convidados, ainda alunos,
a publicar.
E também cientistas e técnicos
não necessariamente docentes.
Quanto se disse, há muito se afirma e repete e
como sempre, a Técnica afirmar-se-á.
Para tanto muito se deve e tem contribuído
o Conselho Directivo do Instituto Superior Técnico
no modo como encoraja e promove uma política editorial de
qualidade.

aeist

Associação dos Estudantes do
Instituto Superior Técnico

Secção de Folhas

Somos especialistas em fotocópias de qualidade!

Fotocópias a cores e a preto.

Encadernações e plastificações.

Impressão rápida e entrega imediata.

Temos os melhores preços do mercado!

Contacte-nos!

Av. Rovisco Pais
1000 Lisboa

Tel.: 848 08 80
Fax: 848 40 14

NONLINEAR WAVE PHENOMENA IN OPTICAL FIBRES

Maria Hermínia Marçal

ABSTRACT

This work provides an introduction to nonlinear wave phenomena in the context of optical fibres. The nonlinear properties of optical fibres are introduced with basis on a discussion of the elementary processes in nonlinear travelling wave propagation. The basic equations and some characteristic features of guided-wave nonlinear propagation are presented. Implications of nonlinearity for optical transmission systems are briefly discussed.

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho uma introdução aos efeitos ópticos não lineares no contexto das fibras ópticas. As propriedades não lineares das fibras ópticas são introduzidas com base numa discussão dos processos físicos elementares que presidem à propagação de ondas no regime não linear. Derivam-se as equações básicas de propagação e analisam-se aspectos essenciais da propagação não linear guiada. Discutem-se brevemente algumas consequências da não linearidade para os sistemas ópticos de transmissão.

INTRODUCTION

The term "Nonlinear Optics" refers to phenomena that occur due to the nonlinear behaviour of a medium with respect to optical fields.

Due to its many applications in lightwave communications and optoelectronics the propagation of light through nonlinear media is an increasingly important topic.

While providing an introduction to nonlinear wave phenomena in optical fibres, this work is simultaneously intended as an introduction to fundamental aspects of nonlinear behaviour in itself.

By choosing the optical fibre as the interaction medium one major simplification is achieved:

In fact, conditions for one-dimensional propagation are quite well realised in optical fibres, due to their guiding properties, and a simple physical picture of the consequences of nonlinearity is made possible.

The work begins with an intuitive approach to nonlinearity and general discussion of the conditions when a nonlinear description of a physical situation is unavoidable.

Section 2. establishes the theoretical foundations for the following sections. A purely phenomenological description is used throughout and the relevant quantities are assumed to be experimentally measurable.

Among a wide variety of nonlinear effects, three, namely Phase-Modulation, Stimulated Raman Scattering and Stimulated Brillouin Scattering, are analysed in Section 3., as an illustration and an extension of the coupled-wave approach to nonlinear interactions established in the previous section. These effects are particularly important in optical transmission systems since they can be observed in optical fibres at power levels of a few mW.

Section 4. discusses the propagation of light pulses in optical fibres emphasizing the aspects essential to the understanding of the soliton regime and the properties and generation of the fundamental soliton.

The last section briefly summarizes the effects of nonlinearity in present and future optical transmission systems.

1. NONLINEARITY IN TRAVELLING WAVE PROPAGATION

In the absence of dispersion and loss any disturbance travelling in the positive z-direction has an amplitude ψ which is a function of z-vt, where v is the signal speed.

In many "slightly" nonlinear systems v depends weakly on ψ, i.e.,

$$\frac{dz}{dt} = v = v_0(1 + b\psi), \quad |b\psi| << 1 \tag{1.1}$$

The differential equation whose characteristic lines are given by (1.1) has the form

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} + v_o(1 + b\psi)\frac{\partial\psi}{\partial z} = 0 \tag{1.2}$$

which Main, [1], designates by "travelling wave equation".

Equation (1.2) is a nonlinear equation since the product $(\psi \times \partial\psi/\partial z)$ is involved. For *b=0* or when $b\psi$ is small enough to be neglected, $|b\psi| << 1$, it reduces to the linear travelling wave equation

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} + v_o\frac{\partial\psi}{\partial z} = 0\,. \tag{1.3}$$

Not all nonlinear systems are described by such simple equations but, following Main, we shall use (1.1) and (1.2) to show the role of nonlinearity in wave propagation.

When different points on the profile of a disturbance propagate with different velocities, the waveform does not maintain its shape as it propagates, Fig. 1., becoming progressively more distorted.

Fig. 1 Evolution of a wave with a velocity-dependent amplitude

A wave for which $|b\psi|$ is initially $<<1$ may propagate for some distance L_o before any distortion becomes noticeable. For $L<L_o$ the linear representation is therefore suitable for treating the problem.

Since ψ in a waveform is always different from zero, the distance L_o for which the linear regime no longer applies depends on the nonlinearity parameter *b*, which "describes" the physics of the medium, as well as on the disturbance "amplitude" ψ. Therefore, a nondissipative medium, where ψ is not limited by losses, is potentially a nonlinear medium.

* * *

Another common source of distortion is dispersion, an effect which is due to a dependence on frequency of the phase velocity, $v_f(\omega)$. One particular aspect, however, distinguishes nonlinearity from dispersion: sinusoidal travelling waves are immune to dispersion but not to nonlinearity. In other words, sinusoidal waves maintain their form in a linear, dispersive medium, but do not maintain their form – they become a saw-toothed wave – in a nonlinear, dispersionless medium. In terms of frequency this means that in the nonlinear medium the original frequency spectrum is progressively enriched by harmonics, [2].

In a dispersionless medium all harmonics travel with the same phase velocity, remaining in phase over long distances. This "phase matching" condition is essential for an effective transfer of energy between different frequency components. Consequently, a dispersionless medium of sufficiently large dimensions is potentially a nonlinear medium.

The linear representation is therefore an idealisation, whose applicability depends not only on the product $b\psi$ but also, as we have just seen, on the dissipative and dispersive properties of the medium.

* * *

It is an immediate consequence of the previous analysis that all the characteristics of modern single-mode, silica-based optical fibres, namely:

- low loss (~ 0.2 dB/km at λ_o=1.55 μm)
- long interaction length (~ 20 km for long fibres, as explained later)
- small core radius 'a' (~ 2.5 to 5 μm) and associated high field intensity $Po/\pi a^2$ for a given input power
- excitation by narrow-linewidth, single-frequency lasers (<1 MHz for coherent detection)

all point out to the appearance of nonlinear phenomena at relatively small power levels, despite the intrinsically small nonlinearity of silica.
The long interaction length results from the fact that the conditions for one-dimensional wave propagation are quite well realised in optical fibres. Because this aspect is, ultimately, what distinguishes the optical fibre from bulk silica, it is instructive to consider it with more detail.

2. BASIC EQUATIONS OF NONLINEAR INTERACTIONS IN OPTICAL FIBRES

2.1 Effects of nonlinearity on plane waves

When considering electromagnetic wave propagation in a medium it is necessary to specify how the electric and magnetic inductions are related to the electric and magnetic fields.

Optical fibres are nonmagnetic media ($\mu=\mu_o$) for which $\vec{\mathcal{B}}(\vec{r},t)=\mu_o\vec{\mathcal{H}}(\vec{r},t)$. Therefore, the only relevant quantity to consider is the electric polarization, $\vec{\mathcal{P}}(\vec{r},t)$, and the electric induction is given by

$$\vec{\mathcal{D}}(\vec{r},t)=\varepsilon_o\vec{\mathcal{E}}(\vec{r},t)+\vec{\mathcal{P}}(\vec{r},t) \tag{2.1}$$

Substituting (2.1) in Maxwell's equations the wave equation for the electric field becomes

$$\nabla\times(\nabla\times\vec{\mathcal{E}})+\frac{\partial^2\vec{\mathcal{E}}}{c^2\partial t^2}=-\mu_o\frac{\partial^2\vec{\mathcal{P}}}{\partial t^2} \tag{2.2}$$

Linear optics assumes a linear relation between $\vec{\mathcal{P}}$ and $\vec{\mathcal{E}}$, $\vec{\mathcal{P}}\equiv\vec{\mathcal{P}}_L$. When nonlinearity begins to play an important role, a nonlinear term must be included, $\vec{\mathcal{P}}=\vec{\mathcal{P}}_L+\vec{\mathcal{P}}_{NL}$, to account for nonlinear effects. We then have

$$\nabla\times(\nabla\times\vec{\mathcal{E}})+\mu_o\frac{\partial^2\vec{\mathcal{D}}}{\partial t^2}=-\mu_o\frac{\partial^2\vec{\mathcal{P}}_{NL}}{\partial t^2} \tag{2.3}$$

where $\vec{\mathcal{D}}(\vec{r},t)=\varepsilon_o\vec{\mathcal{E}}(\vec{r},t)+\vec{\mathcal{P}}_L(\vec{r},t)$.

In the regime of weak nonlinearities (i.e., when the electronic structure of the medium is perturbed only slightly by the applied field) $\vec{\mathcal{P}}_{NL}$ may be expanded in powers of the electric field. However, in media with an inversion symmetry, such as silica, all even terms in the expansion are zero (1). Consequently the relevant contribution to $\vec{\mathcal{P}}_{NL}$ in silica-based fibres comes from

(1) Except under very special conditions, [3].

the third-order term. Higher-order terms are much weaker and will be neglected in the present analysis.

* * *

For simplicity we initially treat the electric field as a plane wave with angular frequency ω_o propagating in the z direction. The dependence on the transverse coordinates will be accounted for later. Assuming that the field direction is along the x axis, $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\vec{e}_x$ we have

$$\mathcal{E}(z,t) = \tfrac{1}{2}\left[\mathcal{E}(z)\exp(j\omega_o t - jkz) + c.c.\right] \tag{2.4}$$

The inclusion of the complex conjugate terms (c.c.) is necessary to account for many nonlinear polarization terms, as will become evident later. The dependence of the wave amplitude on z, $E(z)$, accounts for wave interactions in the nonlinear medium.

Neglecting terms higher than third-order we obtain

$$\begin{aligned} &\mathcal{P}_{NL} \cong \varepsilon_o \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 \\ &\mathcal{E}^3 = \tfrac{1}{4}\left\{\tfrac{1}{2}[\mathcal{E}^3(z)\exp(3j\omega_o t - 3jkz) + c.c.] + \tfrac{1}{2}[|E(z)|^2 E(z)\exp(j\omega_o t - jkz) + c.c.]\right\} \end{aligned} \tag{2.5}$$

which shows that $\mathcal{P}_{NL}$ has a term oscillating at ω_o and a term oscillating at $3\omega_o$. The third-order susceptibility $\chi^{(3)}(\omega_o)$ is in general a 4th-rank tensor but in isotropic media the number of independent terms reduces to one.

In what follows we will concentrate on the ω_o term which describes a self-interaction effect. The $3\omega_o$ term is negligible in optical fibres except in very strict (phase-matching) conditions, [3].

When (2.4) is substituted in the wave equation the 1st term becomes

$$-\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial z^2} = -\frac{1}{2}\left[\left(\frac{d^2E}{dz^2} - 2jk\frac{dE}{dz} - k^2E\right)\exp(j\omega_o t - jkz) + c.c.\right] \tag{2.6}$$

At this point one simplifying approximation can be made: it is assumed that the field amplitude is a slowly-varying function of z such that the 2nd derivative with respect to z is negligible:

$$\left|\frac{d^2E}{dz^2}\right| << \left|k\frac{dE}{dz}\right| \tag{2.7}$$

With this slowly-varying amplitude approximation and $\mathcal{P}_{NL}$ in the form

$$\mathcal{P}_{NL} \cong \varepsilon_o \chi^{(3)} \tfrac{3}{8}\left[|E(z)|^2 E(z)\exp(j\omega_o t - jkz) + c.c.\right] \tag{2.8}$$

the wave equation reduces to the following 1st-order differential equation (2)

$$\frac{dE}{dz} = -j\delta k E \tag{2.9}$$

where δk is a small quantity, $\delta k = (3\chi^{(3)}/8k)(\omega_o^2/c^2)|E|^2$. In this relation k denotes the wavevector in the absence of nonlinearity, $k = \sqrt{1+\chi_L}\,\omega_o/c = n_o\omega_o/c$, where χ_L is the linear susceptibility at angular frequency ω_o and n_o is the linear refractive index.

According to (2.9) the z dependence of the electric field is $E(z) = E(z=0)\exp(-j\delta kz)$. Substitution in (2.4) shows that the effect of weak nonlinearity on a plane wave is a small perturbation in the wavevector which

(2) The c.c. terms are not included since they produce in this case a separate, redundant equation.

changes from k to $k+\delta k$. This change may be interpreted as due to a refractive index of the medium dependent on the wave intensity

$$n = n_o + n_2'|E|^2 \tag{2.10}$$

the nonlinear part of which is $n_2' = (3\chi^{(3)}/8n_o)|E|^2$. Equation (2.9) then takes the form

$$\frac{dE}{dz} = -j(\omega_o/c)n_2'|E|^2 E \tag{2.11}$$

2.2 The influence of a transverse variation in the field amplitude

Optical fibres, in fact, act as guides of electromagnetic waves by confining the wave in the two directions transverse to the propagation direction. The previous assumption that the wave amplitude does not depend on the transverse coordinates is, therefore, not realistic.

As it is well known, in the linear regime any electric field component of a guided wave can be written in the general form

$$\mathcal{E}^{(i)} = \frac{1}{2}\left[\mathcal{E}_o^{(i)} F^{(i)}(x,y)\exp(j\omega_o t - jk^{(i)}z) + c.c.\right] \tag{2.12}$$

where *(i)* denotes the waveguide mode. The field distribution in the transverse plane, $F^{(i)}(x,y)$ and the mode wavevector at frequency ω_o, $k^{(i)}(\omega_o)$ are determined by substituting (2.12) into the homogeneous ($\mathcal{P}_{NL}$ =0) wave equation, which then yields

$$\frac{\partial^2 F^{(i)}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F^{(i)}}{\partial y^2} + \left(\frac{n_o^2\omega_o^2}{c^2} - k^{(i)^2}\right)F^{(i)} = 0\,, \tag{2.13}$$

and solving this equation with the proper boundary conditions, [4], [5].

The form assumed in (2.12) results from a particular feature of guided waves: the "rigidity" in the transverse profile of the wave. In other words, the transverse profile of a guided wave is maintained during propagation.

We shall now assume that the electric field is linearly polarized (3), that the transverse profile has been found, and that the mode wavevector has been determined, for a particular mode, in the linear regime.

Treating the nonlinearity as a small perturbation we may assume that the refractive index of the fibre core/cladding changes from n_o to $n_o+\delta n$, with $|\delta n| << n_o$.

As a result, small perturbations, $\delta F^{(i)}$ and $\delta k^{(i)}$, occur in the transverse profile and in the mode wavevector, but it can be shown, [6], that one needs not to know the perturbed field profile to evaluate the wavevector to 1st order in δn. In the same order of approximation the electric field has the form

$$\mathcal{E}^{(i)} = \frac{1}{2}\left[\mathcal{E}^{(i)}(z)F^{(i)}(x,y)\exp(j\omega_o t - jk^{(i)}z) + c.c.\right] \tag{2.14}$$

Substituting (2.14) into the wave equation one obtains, in the slowly-varying amplitude approximation

$$F^{(i)}(x,y)\frac{dE^{(i)}(z)}{dz} = -j\frac{3\chi^{(3)}}{8k^{(i)}}\frac{\omega_o^2}{c^2}\left|E^{(i)}(z)\right|^2\left[F^{(i)}(x,y)\right]^3 E^{(i)}(z) \tag{2.15}$$

Multiplying both sides by F and integrating in the cross-section of the fibre yields

$$\frac{dE}{dz} = -j\frac{\omega_o}{c}n_2|E|^2 E \tag{2.16}$$

(3) Which is valid for weakly-guiding, straight fibres, with ideal circular cross-section.

where n_2 is a nonlinear coefficient depending on the mode transverse profile

$$n_2 = n_2' \frac{\iint F^4 da}{\iint F^2 da} \tag{2.17}$$

For simplicity, in (2.16) the explicit dependence on the coordinates and the mode index have been suppressed.

Equation (2.16) has the same form as the equation obtained for plane waves, (2.11), with n_2 in the place of n'_2. The transverse profile remains unaffected, which means that in the absence of losses the average intensity of the beam (average intensity=total power/transverse area) is maintained during propagation. This independence on position of the intensity of the beam does not occur in bulk nonlinear media.

2.3 The influence of dispersion in slowly time-varying amplitude fields

By superimposing solutions of the linear wave equation for different frequencies we can construct wave packets that describe the propagation of optical pulses in the fibre

$$\mathcal{E}(z,t) = \frac{1}{2}\left\{\int \frac{d\Omega}{2\pi} \tilde{\mathcal{E}}(\Omega) F(x,y) \exp[j(\omega_o + \Omega)t - j(k+Q)z] + c.c.\right\} \tag{2.18}$$

where $k+Q=k(\omega)$ is the wavevector at frequency $\omega=\omega_o+\Omega$.

Although F depends on k (ω) and therefore on the frequency, we can assume that $k(\omega)\approx k(\omega_o)$ for quasi-monochromatic waves ($\Omega \ll \omega_o$) and take F out of the integral. We then have

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}\left[F(x,y)E(z,t)\exp(j\omega_o t - jkz) + c.c.\right] \tag{2.19}$$

where $E(z,t)$ is a slowly-varying envelope function, [7],

$$E(z,t) = \int \frac{d\Omega}{2\pi} \tilde{E}(\Omega) \exp(j\Omega t - jQz) \tag{2.20}$$

Expanding the wavevector to 2nd order in a Taylor series about ω_o yields

$$Q = k(\omega) - k(\omega_o) \approx \Omega k'(\omega_o) + \frac{1}{2}\Omega^2 k''(\omega_o) \tag{2.21}$$

with k' and k'' the first and second derivatives of k with respect to ω, calculated at ω_o.

It is now possible to differentiate (2.20) with respect to z and t and verify that $E(z,t)$ is a solution of the following 1st-order partial differential equation

$$\frac{\partial E}{\partial z} + k' \frac{\partial E}{\partial t} - j\frac{k''}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \tag{2.22}$$

This equation could also have been obtained in the time domain by substituting (2.19) and (2.20) directly in the wave equation and using the slowly-varying amplitude approximation, [8], [9].

2.4 The joint influence of nonlinearity, dispersion and loss

The combined effects of dispersion and nonlinearity ([4]) can be obtained by simple addition since we are dealing with small perturbations.

([4]) We are neglecting dispersion effects in the nonlinear polarization.

Assuming further a power loss coefficient α, losses can be accounted for in the usual manner, by adding a term proportional to $-(\alpha/2)$ times the amplitude. Taking (2.16) and (2.22) into consideration we finally have

$$\frac{\partial E}{\partial z}+k'\frac{\partial E}{\partial t}=-\frac{\alpha}{2}E+j\frac{k''}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial t^2}-j\frac{\omega_o}{c}n_2|E|^2E \tag{2.23}$$

This equation describes nonlinear pulse propagation in the optical fibre, in the 2nd-order dispersion approximation.

3. DOMINANT NONLINEAR EFFECTS IN OPTICAL FIBRES

3.1 Self- and cross-phase modulation (SPM and XPM)

These two effects are due to the nonlinear dependence of the refractive index on the electric field amplitude.

If $|E|^2$ has spatial variations the refractive index will also be space dependent, increasing slightly in regions of high optical intensity when the nonlinear coefficient is positive. This causes self-focusing in bulk media, i.e., a beam with amplitude larger at the centre than at the edges decreases in diameter, as it propagates.

In optical fibres, as shown in Section 2., the transverse beam profile is stable. However, the temporal variation of $|E|^2$ will cause the phase of the peak of the optical pulse to be delayed with respect to its trails during propagation along the fibre. This effect, self-phase modulation, can therefore be considered the temporal analogue of self-focusing, [10].

A light wave propagating through a single-mode fibre acquires a phase shift

$$d\phi=-(\omega_o/c)ndz \tag{3.1}$$

Integrating over the length of the fibre and assuming a power attenuation constant α yields

$$\Delta\phi=\int_0^L d\phi=-(\omega_o/c)\left(n_oL+n_2|E(0,t)|^2L_{eff}\right) \tag{3.2}$$

where $L_{eff}=(1-\exp(-\alpha L))/\alpha$ is an effective length which replaces the actual length L for fibres with appreciable loss.

The phase shift is sometimes expressed in terms of the average intensity $\bar{I}=P/A_{eff}$. Defining the mode effective area A_{eff} as $A_{eff}=\iint F^2da=<F^2>$

and using an average refractive index $\bar{n}=\iint nF^2da/A_{eff}$ yields, for the temporally-varying part of the phase ([5])

$$\Delta\phi(t)=-\frac{\omega_o}{c}N_2\frac{P(t)}{A_{eff}}L_{eff} \tag{3.3}$$

where N_2 is the nonlinear coefficient expressed in m^2/W. N_2 and the previous coefficients n'_2 and n_2 are related by (see eq. (2.17))

$$N_2=2Z_on'_2/\bar{n}=(2Z_o/\bar{n})n_2 \tag{3.4}$$

([5]) We are using the notation $\iint F^n da=<F^n>$. The average wave intensity is $\bar{I}=P/A_{eff}=|E|^2\bar{n}/2Z_o$, [17].

This phase shift causes an instantaneous frequency shift at any point in the pulse given by

$$\Delta\omega = \omega - \omega_o = \frac{d\Delta\phi(t)}{dt} \tag{3.5}$$

which, as might be expected, is proportional to the signal power, the nonlinear coefficient, the effective length and the inverse of the mode effective area. This area is approximately the core cross section for the fundamental mode at a normalized frequency V≈2.

* * *

The theory of the previous section can be extended to the case of two optical pulses propagating in a single-mode fibre. We shall consider only the case of two co-propagating waves of different wavelengths:

$$\mathcal{E} = \tfrac{1}{2}F(x,y)\left[E_1\exp(j\omega_1 t - jk_1 z) + E_2\exp(j\omega_2 t - jk_2 z) + c.c.\right] \tag{3.6}$$

The same transverse profile has been assumed for both waves.

The nonlinear contribution to the refractive index comes from the terms of the nonlinear polarization oscillating at frequencies ω_j *(j=1,2)*. It is given by

$$P_{NLj} = \tfrac{3}{8}\varepsilon_o\chi^{(3)}F^3(x,y)\left[\left|E_j\right|^2 + 2\left|E_{3-j}\right|^2\right]\left[E_j\exp(j\omega_j t - jk_j z) + c.c.\right] \tag{3.7}$$

The index change Δn_j induced by the third-order nonlinearity is obtained as in Section 2.2

$$\Delta n_j = n_2\left[\left|E_j\right|^2 + 2\left|E_{3-j}\right|^2\right] \tag{3.8}$$

where n_2, given by (2.17) has been assumed to be the same for both waves.

The time-dependent part of the phase-shift as wave *j* propagates inside the fibre is now

$$\Delta\phi_j(t) = -\frac{\omega_j}{c}n_2\left[\left|E_j\right|^2 + 2\left|E_{3-j}\right|^2\right]L_{eff} \tag{3.9}$$

In addition to the SPM effect, the first term in $\Delta\phi_j(t)$, we have now a second term which results from phase modulation of one wave by another, co-propagating, wave. This crossed effect, cross-phase modulation, is twice as effective as self-phase modulation for the same wave intensity.

The propagation equations for the two optical fields

$$\frac{\partial E_j}{\partial z} + k'\frac{\partial E_j}{\partial t} = -\frac{\alpha}{2}E_j + j\frac{k''}{2}\frac{\partial^2 E_j}{\partial t^2} - j\frac{\omega_j}{c}n_2\left[\left|E_j\right|^2 + 2\left|E_{3-j}\right|^2\right]E_j \tag{3.10}$$

are obtained as in 2. and under the same assumptions.

3.2 Stimulated scattering processes

Up to now we have restrained to the analysis of nonlinear polarization terms which vibrate with the same frequency as the incident field.

A second class of effects is described in the following, in which power launched into the fibre at wavelength λ_o is transferred to a set of longer wavelengths determined by certain characteristic vibrations of the fibre materials. In other words, the fibre acts as an active medium, imposing its own characteristic frequencies ω_v and giving origin to scattered radiation at the shifted frequency ω_o-ω_v. An up-shifted wave, ω_o+ω_v is also possible but that is not the dominant process in optical fibres and will not be considered here.

This second class of effects includes Stimulated Raman Scattering (SRS) and Stimulated Brillouin Scattering (SBS), which can be classically viewed as a coupled three-wave interaction among an incident wave (Pump wave), a signal wave (Stokes wave) and a molecular vibration (Raman effect) or acoustical wave (Brillouin effect). As a result, part of the energy of the pump is progressively transferred to the signal wave.

If no signal wave is deliberately injected into the fibre, a weak signal due to spontaneous emission is always present and can be significantly amplified, at the expenses of the pump wave.

In order to analyse a stimulated scattering process we start with the differential equations that describe the coupled effects between the pump and signal waves in the optical fibre. With

$$\mathcal{E}_s = \frac{1}{2}F(x,y)\left[E_s \exp\left(j\omega_s t - jk_s z\right) + c.c.\right], \qquad \mathcal{E}_p = \frac{1}{2}F(x,y)\left[E_p \exp\left(j\omega_p t - jk_p z\right) + c.c.\right] \quad (3.12)$$

denoting the signal and pump waves respectively we have, in steady-state ($\partial/\partial t=0$) and for a forward scattering process

$$\begin{aligned} F\frac{dE_s}{dz} &= -j\frac{\omega_s}{c}\frac{3\chi^{(3)}(\omega_s)}{8n}2\left|E_p\right|^2 E_s F^3 \\ F\frac{dE_p}{dz} &= -j\frac{\omega_p}{c}\frac{3\chi^{(3)}(\omega_p)}{8n}2\left|E_s\right|^2 E_p F^3 \end{aligned} \quad (3.13)$$

where the refractive index and the transverse profile were assumed to be the same for both frequencies. $\chi^{(3)}$ denotes the susceptibility associated with the process.

In terms of wave intensities $I = n|E|^2/(2Z_o)$ the coupled equations take the following, more convenient, form

$$\begin{aligned} \frac{dI_s}{dz} &= gI_p I_s - \alpha_s I_s \\ \frac{dI_p}{dz} &= -\frac{\omega_p}{\omega_s} gI_s I_p - \alpha_p I_p \end{aligned} \quad (3.14)$$

where g is a gain coefficient which is related to the imaginary part of $\chi^{(3)}$, and is an experimentally measurable quantity. The conservation relation $d\{I_s + I_p\}/dz = 0$, valid in the absence of loss, was used in the derivation of (3.14). Subsequently two terms $\alpha_s I_s$ and $\alpha_p I_p$ have been added to account for linear losses.

The initial growth of the Stokes wave can be calculated neglecting pump depletion. We then have $I_p(z) = I_o \exp(-\alpha_p z)$, $I_o = I_p(z=0)$ and substitution in (3.14) yields

$$I_s(L) = I_s(0)\exp(gI_o L_{eff} - \alpha_s L) \quad (3.15)$$

where $L_{eff} = \left(1 - \exp(-\alpha_p L)\right)/\alpha_p$ as before.

Equation (3.15) shows that the Stokes wave has an initial exponential growth, which depends on the gain coefficient, g, but also on the interaction length, L_{eff}, and on the intensity of the pump, which is approximately the power P_o divided by the effective mode area, ([6]) as defined in Section 3.1. In low-loss, single-mode fibres, the power and gain coefficient necessary for significant Stokes amplification can therefore be considerably reduced, compared to what happens in bulk media.

([6]) In fact we have $P_o / A_{eff} = \bar{I} = I\bar{n}/n$.

Equation (3.15) assumes that $I_s \neq 0$ in $z=0$. However in the absence of any input signal the Stokes wave grows from spontaneous scattering. If the effective length and pump power are large enough, the Stokes wave can attain a magnitude comparable to the pump wave, initiating the stimulated process. Because the signal amplification obeys the exponential law, there is only a small difference in pump power between negligible conversion and near total conversion of pump to signal and it is possible to define a threshold or critical power, [11], defined as the input power which leads to equal signal and pump powers at the fibre output end.

A similar analysis can be carried for a backward scattering process, in which case the following equation

$$\frac{dI_s}{dz} = -gI_p I_s + \alpha_s I_s \tag{3.16}$$

describes the evolution of the Stokes wave propagating in the negative z direction.

The critical power for stimulated forward Raman scattering has been estimated theoretically and is given by

$$P_{cr} = 16bA_{eff} / gL_{eff} \tag{3.17}$$

which shows a good agreement with experimental results [12]. The factor b, $1<b<2$, takes into account the relative polarization between the signal and pump waves: $b=1$ if the two waves have the same polarization, $b=2$ if the relative polarization is not maintained. Using typical values for silica fibres at λ_o=1.55 μm, $\alpha_p \approx$ 0.2 dB/km, long fibres for which $L_{eff} \approx 1/\alpha_p \approx$ 20 km, an effective area $A_{eff} \approx$ Core Area=50 μm^2 and $g_R \approx 7\times10^{-14}$ m/W yields a critical power for forward Raman scattering P_{cr}=600 mW, for $b=1$.

The critical power for stimulated backward Raman scattering is about 25% higher, which is why backward SRS is generally not observed in optical fibres.

* * *

A strong optical field causes changes in material density through the process of electrostriction. A material density wave then results that propagates at the velocity of sound in the medium, $\vec{v}_a$. Since the refractive index changes with material density, the acoustic wave acts as a moving refractive index grating. This structure diffracts a portion of the pump wave. The scattered light (the Stokes wave) is Döppler-shifted in frequency with a frequency shift proportional to $\vec{v}_a$. The process is known as Brillouin scattering.

The frequencies of the three waves are related by

$$\Omega_a = \omega_p - \omega_s \tag{3.18}$$

and efficient interaction occurs under phase-matched conditions

$$\vec{q}_a = \vec{k}_p - \vec{k}_s \tag{3.19}$$

Because acoustic frequencies are much lower than optical frequencies, $\Omega_a << \omega_p, \omega_s$, this relation reduces to

$$\vec{q}_a = k_p(\vec{e}_p - \vec{e}_s) \tag{3.20}$$

where $\vec{e}_p, \vec{e}_s$ are unit vectors in the direction of the pump and Stokes waves respectively. Denoting by θ the angle between the two, $\vec{e}_p \cdot \vec{e}_s = \cos\theta$, yields

$$q_a \cong 2kp\sin\theta/2 \tag{3.21}$$

In optical fibres the only possibilities are $\theta=0$ and $\theta=\pi$. Equation (3.21) shows that Brillouin amplification occurs only in the backward direction. ([7])

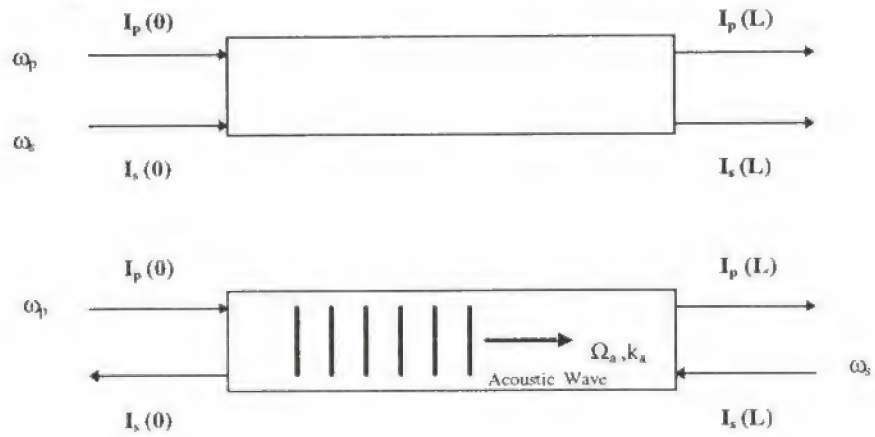


Fig. 2 Geometry of: Stimulated Forward Raman Scattering (above) and Stimulated Backward Brillouin Scattering (below)

The evolution of the Stokes and pump waves under steady-state conditions are described by (3.16) and (3.14b) with $g \equiv g_B$ denoting the Brillouin gain coefficient. Due to the small value of the Brillouin shift two simplifications can be made: $\omega_p/\omega_s \approx 1$ and $\alpha_p \cong \alpha_s \cong \alpha$. The initial growth of the Stokes waves is obtained from the resulting coupled-intensity equations in the assumption of negligible pump depletion. It satisfies the relation

$$I_s(0) = I_s(L)\exp(g_B I_o L_{eff} - \alpha L) \tag{3.22}$$

A critical power for SBS can be estimated in a similar manner to the SRS case. It is found to be

$$P_{cr} = 21 b A_{eff} / g_B L_{eff} \tag{3.23}$$

where the intervening quantities are defined as in (3.17). Using the peak Brillouin gain for silica fibres, $g_B \approx 5\times10^{-11}$ m/W, and the same parameters as before we have $P_{cr} \approx 1$ mW when $b=1$.

The consequences of SRS and SBS for optical fibre transmission links are briefly discussed in Section 5.

4. PULSE PROPAGATION IN OPTICAL FIBRES

In describing pulse propagation in the optical fibre we shall use the equation derived in Section 2. for the slowly-varying envelope. This equation assumes that the electric field has the form of (2.19) which we now rewrite taking explicit account of the linear losses in the medium

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2}\left[F(x,y)E(z,t)\exp(-\alpha z/2)\exp(j\omega_o t - jkz) + c.c.\right] \tag{4.1}$$

In the moving reference frame that follows the pulse as it propagates with the group velocity $v_g = 1/k'$, equation (2.23) takes the form

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{\alpha}{2}E + j\frac{k''}{2}\frac{\partial^2 E}{\partial T^2} - j\frac{\omega_o}{c}n_2|E|^2 E \tag{4.2}$$

([7]) A very small amount of forward Brillouin scattering has been observed in optical fibres,[13], which is due to a relaxation in wavevector selection rules.

The new variable $T=t-z/v_g$ denotes the time parameter in the moving frame.

The wave envelope can be normalized and related to the peak input power in the pulse, P_o. We then have, using the mode effective area, A_{eff}.

$$E(z,T)=\sqrt{2Z_o P_o/(\bar{n}A_{eff})}\exp(-\alpha z/2)u(z,T) \tag{4.3}$$

where $u(z,T)$ is a normalized field function that includes all the shape and phase information in E(z,T) and $\bar{n}$ is the average refractive index. Substitution in (4.2) yields

$$\frac{\partial u}{\partial z}=j\frac{k''}{2}\frac{\partial^2 u}{\partial T^2}-j\gamma P_o\exp(-\alpha z)|u|^2 u \tag{4.4}$$

where γ is a nonlinearity coefficient, $\gamma=(\omega_o/c)(N_2/A_{eff})$, expressed in the mode effective area and the nonlinear coefficient N_2.

Equation (4.4) can be reduced to dimensionless form by introducing a nonlinear length parameter $L_{NL}=1/(\gamma Po)$ and performing the following change of variables:

i) $\tau = T/T_o = (t-z/v_g)/T_o$, where T_o is the initial pulse width;
ii) $\zeta = z/L_D$, where $L_D=T_o^2/|k''|$ is the dispersion length.

We thus obtain

$$j\frac{\partial u}{\partial \zeta}+\frac{1}{2}\frac{k''}{|k''|}\frac{\partial^2 u}{\partial \tau^2}-\frac{L_D}{L_{NL}}\exp(-\alpha z)|u|^2 u=0 \tag{4.5}$$

In the special case $\alpha=0$ equation (4.5) is referred to in the literature as the nonlinear Schrödinger equation, [18].

The ratio $R^2=L_D/L_{NL}$ provides a measure of the relative strengths of the nonlinear and the dispersion effects. The dispersion-dominant regime is characterized by $R^2<<1$, and using typical values for silica fibres, $\gamma\approx 2.7\ W^{-1}km^{-1}$ for an effective mode area $A_{eff}=50\ \mu m^2$ and $\lambda_o=1550$ nm this condition is easily satisfied for pulses with peak power 0.1 W and initial width T_o equal to 1 ps.

The nonlinearity-dominant regime is applicable when $R^2>>1$, which is easily satisfied for pulses of initial width 10 ps with peak power of 1 W.

The evolution of a pulse in the nonlinearity-dominant regime is described by

$$j\frac{\partial u}{\partial z}=\frac{1}{L_{NL}}\exp(-\alpha z)|u|^2 u \tag{4.6}$$

whose solution

$$u(z,T)=u(0,T)\exp(j\phi_{NL}) \tag{4.7}$$

shows that the intensity and the pulse shape in the time domain remain unchanged during propagation.

The intensity-dependent phase shift, due to SPM

$$\phi_{NL}=-|u(0,T)|^2(z_{eff}/L_{NL}) \tag{4.8}$$

is linear on the distance z for negligible loss, $\alpha z<<1$

$$z_{eff}=(1-\exp(-\alpha z))/\alpha\cong z \tag{4.9}$$

For non-negligible loss z_{eff} plays the role of an effective distance, smaller than z. The time derivative of ϕ_{NL} yields the instantaneous frequency shift from the central value ω_o:

$$\Delta\omega(T)=\frac{\partial\phi_{NL}}{\partial T}=-\frac{\partial|u(0,T)|^2}{\partial T}\frac{z_{eff}}{L_{NL}} \tag{4.10}$$

This equation shows that the instantaneous frequency changes across the pulse, i.e., the transmitted pulse is phase-modulated. A red-shift occurs at the leading edge of the pulse (T<0) and a blue-shift occurs at the trailing edge of the pulse (T>0).

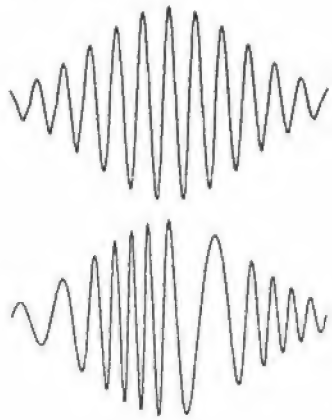


Fig. 3 Evolution of an optical Gaussian pulse in the regime of pure nonlinearity showing, enhanced, the instantaneous frequency shift in the output pulse (below).

Also, the shift increases linearly with z_{eff} causing a spectral broadening that increases with distance. This is exactly the qualitative behaviour expected from a wave in a pure, nonlinear medium, as stated in Section 1.

* * *

The combined action of dispersion ($k''\neq 0$) and SPM is described by (4.5). Due to SPM, the instantaneous frequency varies across the pulse; on the other hand, due to dispersion, different frequency components travel at different velocities.

In the regime of normal dispersion ($k''>0$) lower frequencies travel faster. The leading edge of the pulse (red-shifted) travels faster than the trailing edge (blue-shifted), causing a temporal broadening of the pulse.

Inversely, in the regime of anomalous dispersion ($k''<0$), lower frequencies travel slower, and the temporal width of the pulse becomes smaller. This narrowing effect is opposite to the pulse broadening effect which would result from dispersion alone ([8]).

It may happen that the pulse amplitude, shape and central frequency are such that the linear broadening is exactly cancelled by the narrowing effect due to nonlinearity. In such case the pulse would propagate without change in shape.

Such solution exists for equation (4.5) in the absence of loss ($a=0$) and is called the fundamental soliton.

4.1 The soliton regime. Fundamental solitons.

For $a=0$, $k''<0$, equation (4.5) takes the form

$$j\frac{\partial u}{\partial \zeta}=\frac{1}{2}\frac{\partial^2 u}{\partial \tau^2}+R^2|u|^2 u=0 \tag{4.11}$$

The fundamental soliton solution of (4.11) is obtained under the condition $R=1$. The corresponding profile, u, must have the form

$$u=V(\tau)\exp\left(-j\phi(\zeta)\right) \tag{4.12}$$

([8]) Depending on the initial pulse chirp, an initial harrowing effect may occur, [10], but for large distances a pulse broadening is observed for both $k''>0$ and $k''<0$.

since it describes a pulse whose shape and spectrum are invariant over time and distance. It is precisely this stable form of propagation of the fundamental soliton that makes it attractive for long distance transmission systems.

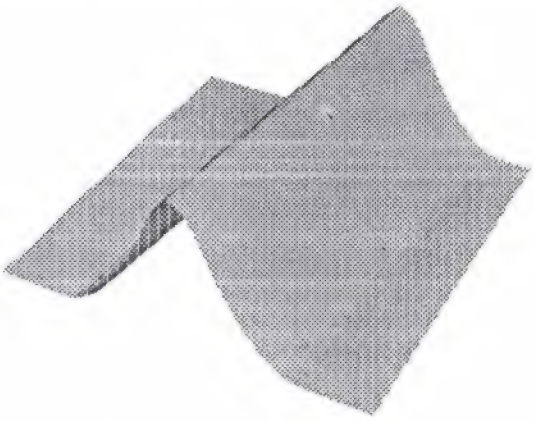


Fig. 4 A secant-hyperbolic soliton in the z, t plane

The amplitude V and phase ϕ of the fundamental soliton can be obtained by simple integration and using adequate boundary and normalizing conditions ([9]), yielding

$$u = \mathrm{sech}(\tau)\exp(-j\zeta/2) \tag{4.13}$$

The peak power required for propagation of a fundamental soliton is obtained from the condition $R=1$ and is given by

$$P_o = |k''|/(\gamma T_o^2) \tag{4.14}$$

showing that the product of the pulse peak amplitude, $E_o \propto \sqrt{P_o}$ and the pulse width T_o is a constant: a shorter pulse requires a greater amplitude to propagate as a fundamental soliton. In other words the soliton area, defined as

$$Area = \int_{-\infty}^{+\infty} E_o \mathrm{sech}(T/T_o)dT = E_o T_o \pi \tag{4.15}$$

is a constant.

Typical values for silica at λ_o=1550 nm, k''=–20 ps^2/km, γ=2.7 W^{-1}km^{-1}, yield P_o≈74 mW for a pulse with T_o=10 ps.

The fundamental soliton is a special solution of (4.11). With generality the evolution of a pulse, $u(z,T)$, must be determined by solving (4.11) subject to the boundary condition that at $z=0$ the solution must match the input pulse.

The evolution of pulses of initial secant-hyperbolic shape but variable peak power has been studied in detail both theoretically and numerically [14],[15].

For peak power equal to N^2P_o, with N an integer and P_o given by (4.14), the pulses still exhibit pure soliton behaviour but their structure changes periodically with z (these are called N-order solitons).

For N=1+ε, |ε|<0.5 the pulses were shown to evolve asymptotically to a fundamental soliton

$$u = \chi\,\mathrm{sech}(\chi\tau)\exp(-j\chi^2\zeta/2) \tag{4.16}$$

([9]) V and $dV/d\tau$ vanish when $\zeta \to \infty; V=1$ and $dV/d\tau = 0$ for $\tau = 0$.

where $\chi = 1 + 2\varepsilon$ is a scale factor. Part of the pulse energy is dispersed away in the process.

A similar behaviour occurs for N=1 and initial shape different from the secant-hyperbolic profile: the pulse adjusts its shape to evolve into a soliton, [3].

The soliton is therefore a stable formation with respect to small perturbations either in amplitude or in shape, and can be easily excited if the initial peak power exceeds a threshold value.

The effect of loss is to reduce the amplitude as the pulse propagates. If the fibre loss is too large the amplitude of the pulse decreases as it propagates and the pulse may be dissipated before it forms a soliton. The minimum input power required to excite a soliton is therefore aggravated by fibre loss.

5. EFFECTS OF NONLINEARITY IN OPTICAL TRANSMISSION: CONCLUDING REMARKS

In the preceding sections we have seen that the optical fibre is an inherently nonlinear medium. Each of the nonlinearities described affects optical transmission in different ways.

The influence of nonlinear effects can be both negative and positive: Severe degradation in a transmission system capacity can result from nonlinear losses, pulse broadening and crosstalk; On the other hand, when nonlinear processes result in signal amplification and dispersion compensation they can significantly increase the system performance.

The analysis presented here is very brief, and based only on the critical powers ([10]) estimated in Section 3.

We can conclude that SRS is not likely to occur in single-channel optical communication systems, since the power launched into the fibre is typically around 1 mW.

However the situation is quite different in wavelength-division multiplexed (WDM) systems, because numerous wavelengths are injected into the fibre and the longer wavelentghs will be amplified by the shorter wavelengths. Imposing an amplification of one channel by another less than 1% (20 dB crosstalk) yields $g_R L_{eff} P_{tr} / bA_{eff} = .01$, [11], which is a condition significantly more restrictive than (3.17).

For the same parameters as before and assuming maximum Raman gain (the worst case), a critical power of 600 mW×0.01/16≅0.4 mW is obtained. Although channel separation equal to the precise value that corresponds to the maximum Raman gain can be avoided, the large bandwidth of the Raman gain (≈10 THz) makes this effect a major concern in WDM systems.

The most likely nonlinear loss mechanism in single-channel optical fibres is SBS, for which a critical power as low as 1 mW was obtained in Section 3.

However, maximum Brillouin gain occurs for pump lasers with linewidths less than the Brillouin linewidth (Δf_B<100 MHz in silica fibres). For lasers with linewidths $\Delta f_L >> \Delta f_B$, the Brillouin gain decreases as the ratio $\Delta f_B/\Delta f_L$, resulting in an increase in critical power. Also, due to the small frequency shift, SBS is not as dangerous for WDM systems as SRS, and the critical power for SBS is almost independent of the number of channels, [12].

([10]) Higher-order nonlinear and dispersion effects and many other factors, including modulation schemes or channel separation, were not discussed.

The intensity-dependent refractive index origins pulse broadening and can be a source of noise in phase-modulated systems.

Although no threshold power exists for SPM in the same sense as in the other effects, a critical power can be estimated by imposing that in a dispersion-limited link, nonlinear broadening does not exceed linear broadening, Stolen [11]. Alternatively, for coherent detection systems where phase stability is important, the critical power can be estimated by imposing $\phi_{NL}<<1$. For long fibres $L_{eff}\cong 1/\alpha$ and from (3.3) one obtains $P_{cr}=\alpha/\gamma$. Using as parameters α=0.2 dB/km, γ = 2.7 W^{-1} km^{-1} yields P_{cr} =17 mW, [16]. The same order of magnitude was obtained by Stolen, for Gaussian pulses.

Phase noise becomes worse with WDM systems because XPM is twice more effective than SPM for the same amount of power.

* * *

Among the potentially useful phenomena that arise from nonlinearity we can include Raman scattering and soliton propagation.

The Raman effect is frequently used for optical amplification, due to its broad gain-bandwidth.

The propagation characteristics of the fundamental soliton make it potentially interesting for long distance, high-bit rate optical transmission links ([11]). However, since soliton propagation is critically dependent on the intensity of the pulse, a soliton transmission system requires that the pulse be reshaped.

The possibility of using the Raman effect to compensate for fibre loss has been extensively studied, [19], and is referred here as an example of double application of nonlinear propagation (soliton propagation and the Raman effect). Some difficulties in the practical realizability of such systems has recently made the attention turn to other soliton regeneration methods, [20].

Soliton propagation offers one solution in the future development of large-capacity, long-distance optical transmission.

Other solution is WDM coherent communication systems.

Both are the subject of great current interest, [21], and they are closely related since the nonlinear effects can influence strongly the coherent systems characteristics and vice-versa.

In either case, nonlinear optical phenomena will have an increasingly important role in optical fibre communications and associated technology.

REFERENCES

[1] Main, I., *Vibrations and Waves in Physics*, Cambridge University Press, 3rd ed., 1993

[2] Akhmanov, S.A., Khokhlov R., *Problems of Nonlinear Optics*, Gordon and Breach Science Publishers, 1972

[3] Agrawal. G., *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, 1989

[4] Keiser G.,*Optical Fiber Communications*, McGraw-Hill Int. Ed., 2nd. ed., 1991

[5] Senior J., *Optical Fiber Communications: Principles and Practice*, Prentice-Hall, 2nd ed., 1992

[6] Haus H.,*Waves and Fields in Optoelectronics*, Prentice-Hall, 1984

[7] Marçal M.H., Física'94, Soc. Portuguesa de Física, 188, 1994

[8] Akhmanov, S.A., Vysloukh, V.A., Chirkin, A.S., Sov. Phys. Usp. **29,** 642, 1986

([11]) Other promising applications are envisaged in the domains of optical switching and optical material evaluation.

[9] Millls D.L., *Nonlinear Optics*, Springer-Verlag, 1991

[10] Marçal M.H., Proc. GIREP'93, Universidade do Minho, 338, 1993

[11] Stolen, R.H., Proc. IEEE, **68,** 1232, 1980

[12] Chraplyvy, A.R., J. of Lightwave Techn., **8**, 1548, 1990

[13] Shelby, R.M., Levenson, M.D., Bayer, P.W., Phys. Rev. B, **31,** 5244, 1985

[14] Zakharov, V.E., Shabat, A.B., Sov. Phys. JETP, **34,** 62, 1972

[15] Satsuma, J., Yajima, N., Prog. Theo. Phys. Suppl. **55,** 284, 1974

[16] Agrawal, G., *Fiber-Optic Communication Systems*, John Wiley & Sons, Inc., 1992

[17] Marcuse, D., *Theory of Dielectric Optical Waveguides*, Academic Press, 2nd ed., 1991

[18] Dodd, R.K., and al., *Solitons and Nonlinear Wave Equations*, Academic Press, 1982

[19] Hasegawa, A., Appl. Optics, **23,** 3302, 1984

[20] Mollenauer, L., J. Light. Tech., **LT-9,** 194, 1991

[21] Thomine, J.B., and al, REE, nr. 5, 40, 1997

OTHER BIBLIOGRAPHY

Boyd, R., *Nonlinear Optics*, Academic Press, 1992

Buck, J.A., *Fundamentals of Optical Fibers*, John Wiley & Sons, 1996

Cvijetic, M., *Coherent and Nonlinear Lightwave Communications*, Artech House, 1996

Hasegawa, A., *Optical Solitons in Fibers*, Springer-Verlag, 2nd ed., 1989

Haus. H.A., *Optical Fiber Solitons, Their Properties and Uses*, Proc. IEEE, **81**, 969, 1993

Sauter, E.G., *Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, 1996

Shen, Y.R., *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, 1984

Waarts, R.G.,and al., *Nonlinear Effects in Coherent Multichannel Transmission through Optical Fibers*, Proc. IEEE, **78,** 1344, 1990

Winful, H.G., *Nonlinear Optical Phenomena in Single-Mode Fibers*, in Optical-Fiber Transmission, ed. by Bert Basch, Howard W. Sams & Co., 1987

TÉCNICA
Revista de Engenharia
Publicação trimestral
de investigação científica e desenvolvimento

UMA REVISTA DE ENGENHARIA

A Técnica, Revista de Engenharia, tal como a Associação dos Estudos do Instituto Superior Técnico, onde se integra, acompanha, desde os primeiros tempos, a vida do Instituto.

Das suas páginas constam artigos científicos e técnicos de flagrante actualidade quantas vezes pioneiros, entre nós, de ciência nova e de novas tecnologias.

A revista tem uma periodicidade de quatro números por ano e está estruturada em perfeita adequação à intensa actividade de investigação e desenvolvimento que hoje se processa no campus de Instituto Superior Técnico.

Compreende, assim artigos convidados, comunicações científicas originais e notícias sucintas e rigorosas sobre ciência, tecnologia e desenvolvimento.

Trata-se, pois, de uma revista científica de nível o que não impede a colaboração de estudantes desde que devidamente credenciados por investigadores qualificados e de reconhecido mérito.

Torne-se assinante da Técnica.

Para mais informações contacte-nos pelo telefone 351-1-848 10 18 / 841 73 62 ou fax 351-1-847 40 14 / 849 92 42
ou escreva-nos para: Técnica, Revista de Engenharia, Av. Rovisco Pais n.° 1, P-1098–Lisboa CODEX
Publicidade: DOSSIER – Comunicação e Imagem, Lda., R. Eça de Queirós, 18 - 2.° 1000 Lisboa
Telefs. (01) 355 92 94/5 - 353 73 21 – Fax/Telef. (01) 353 73 12

Palavras-chave: injectores de pressão; ângulos; visualização
Keywords: pressure nozzles; spray angles; visualisation

ELABORAÇÃO DE CRITÉRIOS DE MEDIÇÃO DE ÂNGULOS EM SPRAYS

Isabel S. Carvalho, Manuel V. Heitor e Dina Santos
Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia Mecânica

RESUMO

Os resultados obtidos através de uma técnica óptica de visualização por plano de luz laser permitem analisar o efeito da variação da pressão de atomização e da existência de um escoamento de ar coaxial na qualidade de atomização e no ângulo de sprays provenientes de diferentes tipos de injectores de pressão, nomeadamente, de cone oco e cone sólido. São estudados sprays provenientes de injectores de pressão na presença e ausência de um escoamento de ar coaxial. São elaborados vários critérios para determinação do ângulo de um spray sendo também analisada a incerteza associada aos resultados obtidos.

ABSTRACT

A conventional laser light sheet technique was used to study overall external characteristics of different sprays. Visualization was carried out for two distinct pressure nozzles (full and hollow cone), in the presence and absence of coaxial air flow. As the main objective is to determine spray angles, several criteria were used, and some were established based on the observed behaviour of the specific flow configuration under study. An extensive analysis was performed with the objective of establishing the most adequate criteria that seemed to be suitable for these and other flow configuration.

1. INTRODUÇÃO

A atomização de um líquido pode ser obtida à custa de vários tipos de injectores podendo, contudo, distinguir-se duas classes fundamentais (Faeth, 1977; Lefebvre, 1983): os injectores de pressão e os assistidos a ar. Nos injectores de pressão, o líquido passa através de um orifício de dimensões reduzidas, sendo a pressão de injecção um factor crítico, uma vez que condiciona a velocidade que é imprimida ao líquido, parâmetro determinante da dimensão das gotas obtidas. Existem, vários injectores de pressão, que se distinguem pela existência ou não de rotação do líquido à saída do orifício. Os injectores de pressão sem rotação permitem obter sprays de ângulos reduzidos, entre 5 e 15° (Lefebvre, 1989), em que as gotas se distribuem de forma aproximadamente uniforme pela totalidade do volume do spray. Sprays deste tipo são designados por sprays de cone sólido.

No caso dos injectores de pressão com rotação, o líquido emerge do injector na forma de folha de líquido anular, que se dispersa radialmente formando um spray oco de forma cónica, com a maior parte das gotas concentradas na periferia. Os ângulos típicos destes sprays situam-se entre 30 e 180°, dependendo da aplicação (Lefebvre, 1989). Os injectores de pressão com rotação também permitem a obtenção de sprays de cone sólido pela utilização de um processo de introdução de gotas no interior do spray de cone oco. O desempenho dos atomizadores de pressão tem sido estudado nos seus mais diversos aspectos por vários autores (e.g. Mao, 1991; Tokuoka et al., 1991).

Um processo alternativo de atomização, faz uso do conceito de injectores assistidos a ar (ver, por ex., Lefebvre, 1989) e consiste basicamente, em expor um escoamento de líquido de velocidade reduzida, a um escoamento de ar de velocidade elevada, com o objectivo de melhorar a qualidade de atomização. O atomizador em estudo neste trabalho pode enquadrar-se neste contexto, uma vez que consiste num injector de pressão com rotação sujeito à acção de um escoamento coaxial de ar.

Na maior parte das aplicações a função do atomizador não é apenas a de promover a desintegração do líquido em gotas de reduzidas dimensões. Sendo, também, importante que as "descarregue" no meio gasoso envolvente, de forma axissimétrica. Esta característica conjuntamente com o ângulo do spray é de grande importância nos processos que envolvem combustão, dada a sua influência no processo de ignição, nos limites de flamabilidade, e na emissão de hidrocarbonetos não queimados e fuligem.

O ângulo de um spray é um parâmetro que, por inspecção visual, tem uma definição intuitiva imediata, sendo determinado pela zona de fronteira entre o escoamento de líquido proveniente do atomizador e o meio ambiente. Contudo, esta definição é demasiado vaga, e pouco rigorosa, para ser utili-

zada como critério na determinação de ângulos de sprays a partir de resultados de visualização. A maior dificuldade existente na medição do ângulo de um spray reside no facto das fronteiras do escoamento serem curvas, o que se deve a efeitos de interacção entre o spray e o ar ambiente. Consequentemente, o ângulo do cone é dado pelo ângulo formado por duas rectas que se cruzam na saída do injector e cortam as fronteiras do spray a uma dada distância a jusante da saída do atomizador (Lefebvre, 1989). A definição desta distância é, por vezes, função do contexto específico em que se pretende determinar o ângulo de um spray. É natural que se procure uma definição que dê maior relevância às fronteiras do escoamento junto à saída do injector (uma vez que é aí que todos os fenómenos que determinam a qualidade de atomização têm lugar). No caso de aplicações em que é necessário quantificar o grau de penetração de um escoamento, assim como a sua taxa de abertura, o critério de determinação do ângulo poderá basear-se nos contornos do escoamento em regiões mais a jusante da saída.

No trabalho aqui apresentado é dispensada uma atenção especial à elaboração de critérios de determinação de ângulos de sprays com base em dois tipos de sprays: os sprays de cone sólido e os de cone oco. Este artigo encontra-se dividido em 4 partes, incluindo esta introdução. A secção seguinte refere a instalação experimental e o atomizador usado, conjuntamente com a técnica experimental utilizada na caracterização dos escoamentos a jusante do atomizador. A secção 3 discute a definição dos critérios de determinação de ângulos e sua aplicação aos escoamentos estudados. Nesta secção está também incluída uma análise da influência do critério usado nos resultados obtidos, que possibilita a elaboração de algumas conclusões sobre a determinação de ângulos de um spray. A última parte resume as principais conclusões do presente estudo e sugere algumas áreas de interesse para trabalho futuro.

2. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL E INSTRUMENTAÇÃO

2.1. Instalação Experimental

A instalação experimental utilizada foi concebida de modo a possibilitar o estudo de diferentes tipos de atomizadores comerciais, assim como de modelos laboratoriais (Carvalho, 1995). O atomizador estudado encontra-se representado na figura 1, sendo constituído por dois cilindros concêntricos. A parte central, na qual se incorpora o injector de pressão com rotação, tem um diâmetro exterior, D_o, de 12.0 mm e a parte exterior correspondente ao escoamento de ar tem um diâmetro externo, D_{ext}, de 26.7 mm.

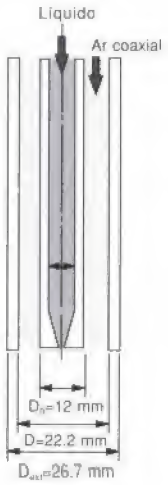


Fig. 1 Esquema do atomizador

O sistema de alimentação de líquido utiliza água como fluido, sendo a sua alimentação efectuada a partir de um tanque de pressão, que permite obter pressões de água à entrada dos injectores entre 2 e 5 bar, com um erro máximo de 5%. O erro na medição do caudal de líquido à saída do injector é de 1%.

Foram estudados dois injectores distintos, nomeadamente, um injector de cone sólido (F60), com um ângulo nominal de 60° e um caudal de líquido de 22.90 g/s, para a pressão de 5 bar, e um de cone oco (H80), com um ângulo nominal de 80° e um caudal de líquido de 2.77 g/s, também para P = 5 bar. Os resultados obtidos do procedimento de calibração destes injectores permitiram concluir que a pressão de 5 bar é a pressão de funcionamento mais indicada, uma vez que é aquela para a qual os valores de caudal de líquido e de ângulo do spray mais se aproximam dos valores indicados pelo fabricante.

2.2. Instrumentação

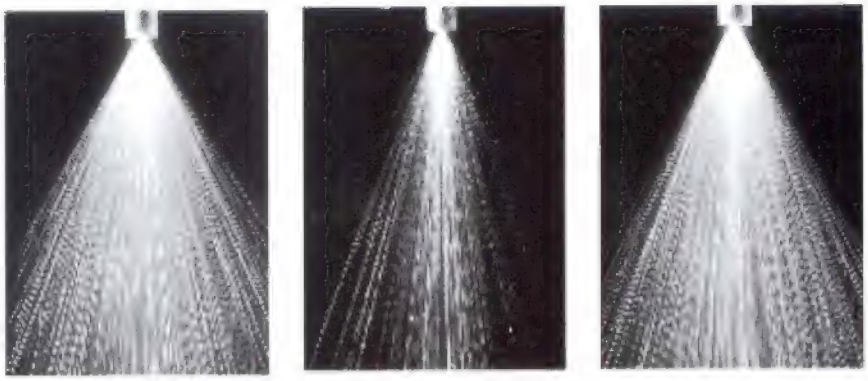
A visualização dos escoamentos foi efectuada recorrendo a um plano de luz laser, de 2 mm de espessura, que foi obtido pelo espalhamento de um raio laser, com uma potência máxima de cerca de 5 W, ao passar através de uma lente cilíndrica. O plano de luz atravessa o escoamento segundo o eixo de simetria do injector. Os resultados foram obtidos recorrendo ao uso de uma máquina fotográfica e filmes de 400 ASA, com tempos de exposição entre 8 e os 125 ms e com um factor de escala de 1:2.7. O tempo de exposição foi escolhido de acordo com as características do escoamento em estudo. A intensidade de luz do plano de luz laser foi optimizada para cada caso de forma a garantir o tempo de exposição adequado. Recolheram-se três fotografias, com tempos de exposição distintos, para cada condição de funcionamento.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nesta secção apresentam-se alguns resultados da visualização dos escoamentos estudados, de forma a permitir a elaboração e aplicação de diversos critérios de determinação de ângulos de diferentes sprays. Apresenta-se, ainda, uma análise da influência do critério usado na determinação do ângulo nos resultados obtidos. Os resultados aqui apresentados são referentes aos dois injectores ensaiados: um de cone sólido e outro de cone oco, para pressões de líquido de 2, 3, 4 e 5 bar, na presença (U_o= 30 m/s) e na ausência (U_o = 0) de ar coaxial.

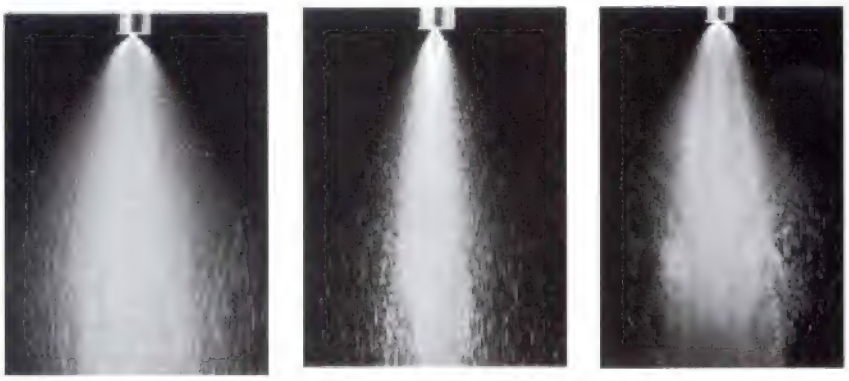
Tipo de spray - Definição do ângulo

As figuras 2 e 3 apresentam os resultados da visualização dos sprays de cone sólido (injector F60) e de cone oco (injector H80), respectivamente. Estes resultados ilustram claramente a diferença entre o tipo de sprays em estudo. No caso do injector de cone sólido observa-se uma distribuição uniforme de líquido ao longo da secção transversal do escoamento. No injector de cone oco, é na periferia do escoamento que se encontram concentrações elevadas de líquido, tal como se pode observar na zona imediatamente a jusante da saída do injector. A análise destes resultados ilustra, ainda, a diminuição da "qualidade de atomização" para valores reduzidos de pressão de líquido, sendo este comportamento independente do tipo do injector estudado. As alíneas c) das figuras 2 e 3 ilustram a influência do escoamento de ar coaxial nos sprays obtidos para uma pressão de 5 bar, sendo esta mais nítida para o injector H80 do que para o F60.



a) b) c)

Fig. 2 Visualização do escoamento do injector F60 para diferentes pressões de funcionamento: a) P = 5 bar, m_L = 22.90 g/s; b) P = 2 bar, m_L = 13.43 g/s; c) P = 5 bar, m_L = 22.90 g/s e U_0 = 30 m/s



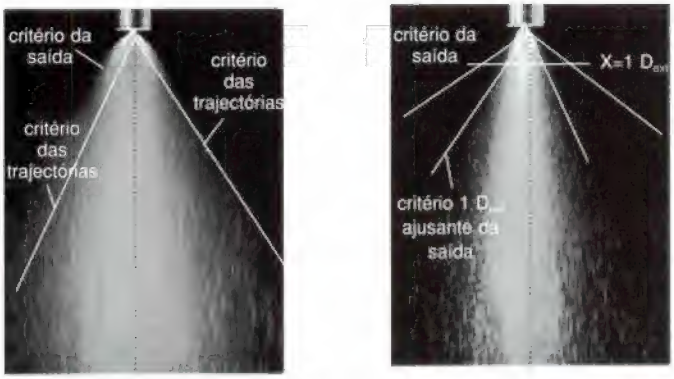
a) b) c)

Fig. 3 Visualização do escoamento do injector H80 para diferentes pressões de funcionamento: a) P = 5 bar, m_L = 2.77 g/s; b) P = 2 bar, m_L = 1.72 g/s; c) P = 5 bar, m_L = 2.77 g/s e U_0 = 30 m/s

Os resultados para os injectores de cone sólido e cone oco demonstram uma clara diferença de estrutura intrínseca dos dois escoamentos obtidos, factor importante a ter em conta na elaboração de critérios para a determinação dos respectivos ângulos. Consequentemente assume-se, à partida, a necessidade de elaborar critérios distintos para os sprays de cone sólido e cone oco.

O critério usado na determinação do ângulo dos sprays de cone sólido baseia-se na zona da saída do injector e será designado por "**critério da saída**". Esta região é facilmente identificada pela elevada intensidade de luz dispersada que lhe está associada. Contudo, a aplicação exclusiva deste critério pode conduzir a alguma ambiguidade na determinação do ângulo do spray. Esta é ultrapassada recorrendo às regiões a jusante da saída onde se identificam as trajectórias das gotas, não necessariamente as mais afastadas da linha central, mas sim as consideradas significativas em termos de escoamento. Este critério será designado por "**critério das trajectórias**". Na figura 4 a) exemplifica-se a aplicação destes dois critérios à determinação do ângulo do spray obtido pelo injector F60, a uma pressão de 5 bar.

No caso dos sprays de cone oco toma-se como origem do ângulo a região vizinha da saída do orifício do injector, ficando este completamente definido com base nos limites das zonas de maior dispersão de luz, que na zona da saída do injector, mais se afastam da linha central. Este critério designa-se também por "**critério da saída**".



a) b)

Fig. 4 Critérios de determinação de ângulos de sprays:
a) Injector F60 (P = 5 bar; U_0 = 0); b) Injector H80 (P = 5 bar; U_0 = 30 m/s)

A introdução de ar coaxial origina uma maior concentração de líquido perto da saída, devido ao facto daquele escoamento de ar condicionar fortemente a trajectória das gotas que passam a acumular-se numa região mais próxima da linha central (ver figura 3 c). Verificou-se que a aplicação do "critério da saída" conduz a uma sobreestimação dos valores dos ângulos, essencialmente para os escoamentos com ar coaxial. Consequentemente, estabeleceu-se um outro critério que consiste em definir o ângulo do spray com origem na saída do injector na zona em que existe spray 1 D_{ext} a jusante da saída. Este critério é designado por "**critério 1 D_{ext} a jusante da saída**". Na figura 4 b) exemplifica-se a aplicação do critério "1 D_{ext} a jusante da saída" e o "critério da saída" na determinação do ângulo do spray obtido pelo injector H80 a uma pressão de 5 bar e com escoamento de ar coaxial.

Ângulo do spray

Da análise detalhada de um conjunto de imagens, como as ilustradas nas figuras 2 e 3 retirou-se a informação necessária à quantificação dos ângulos dos vários escoamentos, de acordo com os critérios atrás estabelecidos. A figura 5 a) apresenta os resultados obtidos da aplicação do "critério da saída" conjugado com o "das trajectórias" ao injector F60. Os resultados mostram que à medida que a pressão de atomização aumenta, o ângulo do spray se aproxima do valor nominal de 60°. Verifica-se que com a introdução de ar coaxial a diminuição do ângulo do spray é tanto maior quanto menor é a pressão de atomização sendo aquele decréscimo de 11.4%, para uma pressão de 2 bar, e de 2.8% para 5 bar.

A figura 5 b) apresenta os ângulos obtidos para o injector H80, pela aplicação do "critério da saída" e de "1 D_{ext} a jusante da saída". Verifica-se que o "critério da saída" não parece ser o mais adequado ao escoamento em estudo, uma vez que conduz a uma evolução de α_{30} que notoriamente não é real (ver também figura 4b). A inspecção visual do escoamento revela uma diminuição do ângulo do spray na presença de ar coaxial, independentemente da pressão, o que está em contradição com os resultados obtidos pelo "critério da saída" para pressões de 2 e 3 bar.

Esta situação é ultrapassada quando se recorre ao critério de "1 D_{ext} a jusante da saída". De acordo com o critério de "1 D_{ext} a jusante da saída" a utilização de ar coaxial conduz a uma diminuição no ângulo de cerca de 53% para uma pressão de 2 bar e de cerca de 11% quando a pressão é de 5 bar.

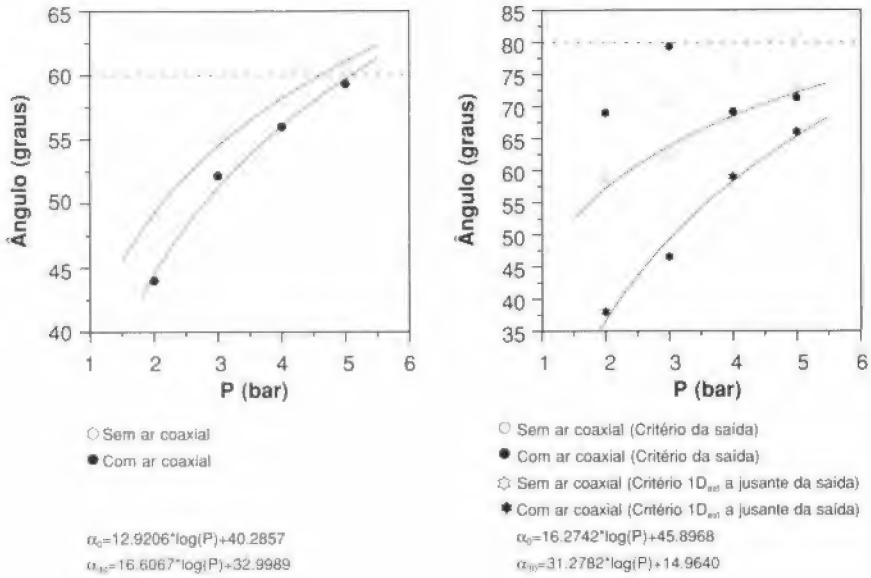


Fig. 5 Representação do ângulo do spray em função da pressão do líquido: a) injector F60; b) injector H80.

Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados por outros investigadores (ver, por ex., Lefebvre, 1989) na gama de pressões estudadas.

Influência do "critério de determinação do ângulo" nos resultados obtidos

Pelo conjunto de resultados atrás apresentado torna-se clara a influência do critério usado nos valores dos ângulos obtidos. Esta situação revela-se particularmente crítica no caso dos sprays de cone oco. A diferença entre os dois critérios usados no caso destes sprays consiste na dimensão da zona do escoamento que é usada para determinar o seu ângulo. No "critério da saída", aquela zona é de menores dimensões do que a considerada no critério "1 D_{ext} a jusante da saída" (tal como se pode observar na figura 4b). No sentido de avaliar a influência que a distância à saída, X, tem na determinação dos ângulos, representam-se na figura 6 resultados relativos aos

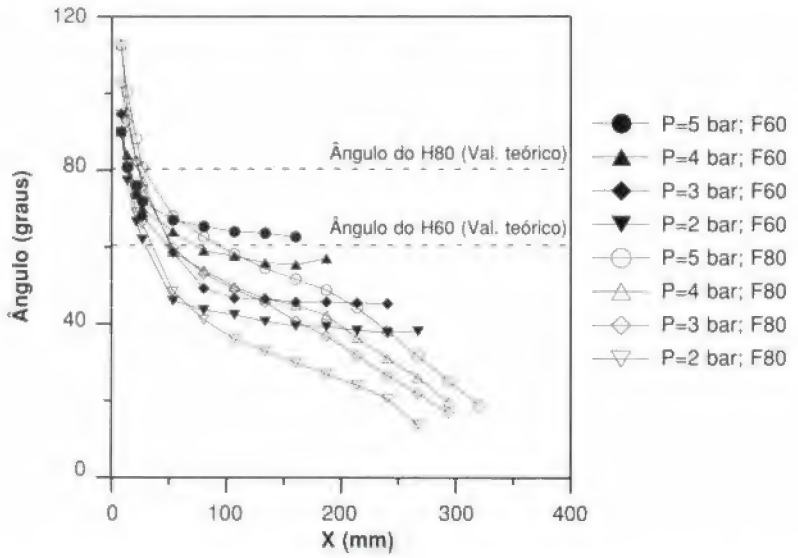


Fig. 6 Ângulos dos sprays relativos aos injectores F60 e H80, a várias pressões e na ausência de ar coaxial.

injectores F60 e H80, obtidos a partir da taxa de abertura dos sprays em função da distância à saída, de acordo com a expressão: $\alpha = 2 \cdot arctg\left(R/X\right)$, onde R é metade da largura do spray a uma distância X, da saída do injector. Uma análise mais detalhada da influência dos diversos critérios de determinação dos ângulos para diferentes configurações estudadas pode ser encontrada em Santos (1996).

Esta análise mostra, mais uma vez, a diferença intrínseca do tipo de spray em análise. Enquanto as curvas de α em função de X relativas ao injector de cone oco apresentam um ponto de inflexão, na região a jusante de X = 150 mm, o mesmo não se verifica para o injector de cone sólido. Em ambos os casos, a zona de maior gradiente encontra-se na vizinhança do injector, a montante de X = 50 mm, independentemente da pressão utilizada. A figura 6 sugere, ainda, a existência de uma distância à saída a partir da qual a determinação do ângulo se torna menos dependente de X. No caso dos sprays de cone sólido aquela distância deve ser superior a cerca de 50 mm. A região dos sprays de cone oco em que o gradiente do ângulo é mais reduzido situa-se entre 75 e 175 mm, sendo o limite superior dependente da inflexão da curva de α em função de X.

4. CONCLUSÕES

Para a caracterização dos escoamentos provenientes de diferentes injectores foi usada uma técnica de visualização com plano de luz laser, cujos resultados permitem ilustrar as diferenças fundamentais de estrutura existentes entre os sprays de cone sólido e de cone oco, bem como a influência que um escoamento de ar coaxial pode ter nas suas características externas.

Partindo de uma definição clássica do ângulo de um spray, elaboraram-se critérios adequados à sua medição, tendo ficado clara a necessidade de atender às características intrínsecas dos escoamentos no estabelecimento daqueles critérios. Embora em ambos os tipos de sprays os critérios se baseiem fundamentalmente na zona da saída, no caso dos sprays de cone sólido é necessário ter em conta as trajectórias das gotas em regiões distantes da saída do injector. No caso dos sprays de cone oco foram definidos dois critérios alternativos, conduzindo o critério "1 D_{ext} a jusante da saída" a resultados mais consistentes com a inspecção visual do escoamento.

A principal fonte de incerteza na determinação do ângulo de um spray é referente ao critério de medida propriamente dito, bem como ao rigor na sua aplicação. A utilização de vários critérios de determinação de ângulos, bem como o estudo da influência da distância à saída do injector e da posição da origem virtual do spray, nos ângulos medidos, conduziu à obtenção de uma dispersão de valores, a partir dos resultados da visualização de um único escoamento. Consequentemente, fica demonstrada a necessidade de estabelecer um critério de medição claro e universal, no sentido de se poderem correlacionar valores de ângulos de sprays, provenientes de diferentes injectores.

REFERÊNCIAS

Carvalho, I.S. (1995). Atomização de Líquidos em Escoamentos Turbulentos com e sem Recirculação. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico.

TECNICA, 01/12/98

Faeth, G.M. (1977). Current Status of Droplet and Liquid Combustion. Prog. Energy Combust. Sci., 3, pp.191-224.

Lefebvre, A.H. (1983). *Gas Turbine Combustion*. McGraw-Hill Series in Energy, Combustion and Environment, Hemisphere Publishing Corporation.

Lefebvre, A.H. (1989). *Atomization and Sprays*. Combustion: An International Series, N. Chigier (ed.), Hemisphere Publishing Corporation.

Mao, C.P. (1991). Effect of Air Swirlers on Atomization and Spray Flame Stability. ICLASS-91, Proc. 5th Intl. Conf. on Liquid Atomization and Spray Systems, July 15-18, NIST, Gaithersburg, MD, U.S.A., pp. 513-520.

Santos, D. (1996). Utilização de uma Técnica de Visualização para a Elaboração de Critérios de Medição de Ângulos em Sprays. Trabalho de Mestrado em Engenharia Mecânica (Métodos Instrumentais em Energia e Ambiente), Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico.

Tokuoka, N., Yamaguchi, Y., Takada, M. and Zhang, F. (1991). The Spray Structure from Swirl Atomizers. Part 1: General Structure of the Spray. ICLASS-91, Proc. 5th Intl. Conf. on Liquid Atomization and Spray Systems, July 15-18, NIST, Gaithersburg, MD, U.S.A., pp.233-240.

AS PAREDES DOS EDIFÍCIOS ANTIGOS

Fernando Farinha da Silva Pinho
Assistente de Faculdade de Ciências e Tecnologia de Univ. Nova Lisboa

1. INTRODUÇÃO

Passaram-se já cerca de 12.000 anos desde que as primeiras *casas de terra* foram construídas em Jericó, a cidade mais antiga do mundo [8].

Em Portugal, terão surgido há cerca de 2.500 anos, mas deixaram de ser construídas como solução habitacional, característica de populações de baixos recursos económicos e de zonas de abundante *terra barrenta*, por volta da década de cinquenta, para se voltarem a fazerem *experiências* recentes, designadamente no Algarve, tendo em vista a sua implementação, ainda que tímida, dados os custos inerentes, à actividade turística.

São, portanto, uma referência histórica muito importante, quer sob o ponto de vista social, quer sob o ponto de vista da própria evolução da capacidade Humana de adaptação ao meio envolvente, se tivermos presente que uma habitação é, antes de mais, um local onde as pessoas tentam, no mais primário dos estadios, estar seguras e protegidas das condições climatéricas adversas.

Verifica-se, por outro lado que, ao longo dos tempos, as pessoas procuraram criar habitações dimensionadas e construídas de acordo com os materiais mais característicos das zonas onde se pretendiam instalar, como é o caso das já referidas construções de terra e, bem assim, das construções em pedra, madeira ou mistas.

É, portanto, neste contexto que se desenvolve o presente trabalho, onde se tentam sintetizar as principais soluções construtivas existentes no nosso País nos últimos 200 anos, mas com maior incidência no primeiro quartel deste século, tendo como principal referência a *Tese de Mestrado* intitulada "SISTEMATIZAÇÃO DO ESTUDO SOBRE PAREDES DE EDIFÍCIOS ANTIGOS – Análise de casos" [5], do mesmo autor do artigo, cuja publicação está a ser *preparada*, após algumas alterações pontuais entretanto efectuadas e onde se descrevem e caracterizam as principais soluções construtivas de edifícios antigos de habitação em Portugal, antes do terramoto de 11 de Novembro de 1755, até meados do século XX.

2. PAREDES RESISTENTES E DE COMPARTIMENTAÇÃO DE EDIFÍCIOS ANTIGOS

As paredes resistentes dos edifícios antigos distinguem-se em termos estruturais das de compartimentação pelas suas maiores secções, que lhes proporcionam substancial melhoria de características mecânicas para resistirem aos esforços actuantes e, de um modo geral, para a estabilidade global do edifício.

De facto, tendo as *paredes divisórias* características geométricas inferiores às anteriores, desempenham fundamentalmente funções de compartimentação, embora também contribuam para o travamento geral da estrutura do edifício, em função da sua organização ou distribuição espacial. Com o passar do tempo, no entanto, estas paredes *divisórias* vão tendo um acréscimo

de solicitações, dadas as constantes e progressivas alterações das condições de equilíbrio estático, devidas ao envelhecimento e fluência dos materiais e/ou aos movimentos diferenciais das fundações, acréscimos de sobrecargas e degradações várias resultantes de acções sísmicas [1], a que a *região sul-centro* de Portugal é *particularmente* sensível.

3. PRINCIPAIS SOLUÇÕES DE PAREDES DE EDIFÍCIOS ANTIGOS

Referem-se em seguida as soluções mais representativas de paredes de edifícios antigos, construídas em Portugal, nos últimos dois séculos.

3.1 Paredes de cantaria e enxilharia

Caracterizam os edifícios mais nobres, como os monumentos e *casas senhoriais*, sendo a sua estabilidade garantida à custa da elevada espessura das paredes e dos *perpianhos*, pedras que ocupam toda a espessura da zona *corrente* da parede, e pela forma cuidada como eram feitos os cunhais, garantindo um adequado travamento das pedras, que podiam ainda ser *gateadas*, com materiais diversos (metal, chumbo, madeira, pedra), e solidarizadas entre si com argamassa de cal e areia.

3.2 Paredes de alvenaria ordinária e *mista*

Representam uma larga percentagem das soluções construtivas de edifícios antigos no nosso País, sendo os de maior porte (2 a 5 pisos) próprios das zonas urbanas, enquanto os de pequeno porte se localizam principalmente nas zonas rurais.

A construção de paredes de alvenaria *mista*, principalmente de cantaria e alvenaria era vulgar.

A cantaria aplicava-se para efeitos decorativos, ou para reforçar as zonas sujeitas a maiores esforços ou com maiores probabilidades de receberem choques. Quando aplicada para efeitos de adorno, a cantaria recebia o nome de pedra de forro, tendo uma espessura média de 0.08 m a 0.10 m. O revestimento era feito em simultâneo com a construção da parede, sendo cada pedra assente com argamassa e com o auxílio de peças metálicas (gatos de ferro), invisíveis nos paramentos [4,6].

Mas, um dos mais representativos exemplos de paredes mistas (de alvenaria e madeira [3]) é o que corresponde à reconstrução da *Baixa Pombalina* em Lisboa, após o terramoto de 1755, impulsionada por Sebastião José de Carvalho e Melo, Marquês de Pombal e Ministro do Rei D. José I, caracterizadas por paredes constituídas por uma *gaiola* ou armação de madeira embebida no maciço de alvenaria das paredes mestras, à face do paramento interior, intimamente ligada pelas *mãos* (pequenas peças de madeira emergentes da gaiola, no sentido da alvenaria), mas de forma a que, no caso da ocorrência de um sismo o edifício se desmoronasse, mantendo íntegra a gaiola tridimensional de madeira, *contraventada* pelas *cruzes de Sto. André*, fig. 1.

São ainda muito comuns em Lisboa as paredes mistas de alvenaria e tijolo [3], sendo este aplicado nas cadeias verticais, nas cadeias horizontais, nas guarnições, em revestimentos, etc..

3.3 Paredes de pedra seca

São próprias das zonas onde a cal rareava, nomedamente em zonas rurais, pelo reduzido porte permitido, não superior a dois pisos (andar térreo e *sobrado*), para espessuras de 60 a 80 cm.

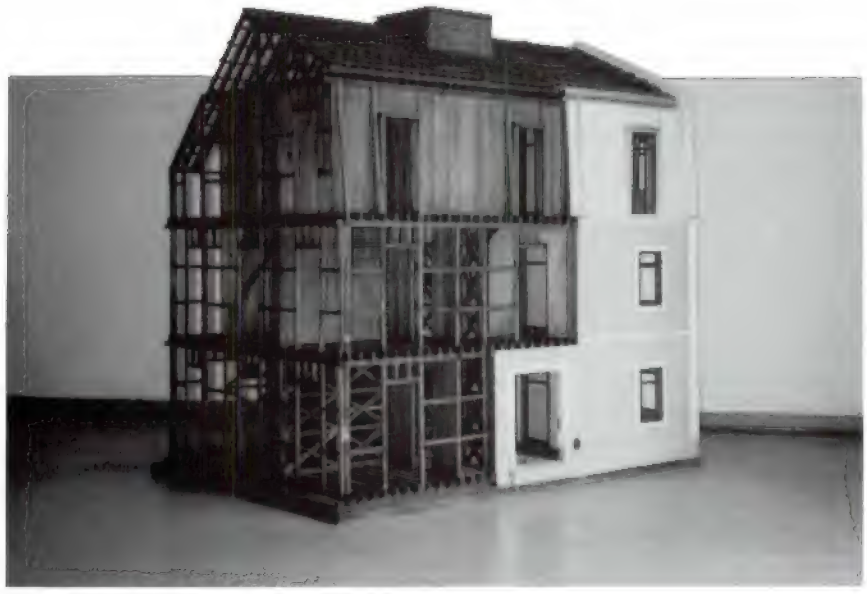


Fig. 1 Modelo da *Gaiola Pombalina*, existente nos B. M. de Lisboa, para *formação* dos Bombeiros

A predominância de xistos e granitos permitia a obtenção económica de grandes blocos, os *silhares*, de forma paralelipipédica, com que se construíam as paredes em fiadas praticamente niveladas. Originavam construções secas no Inverno e frescas no Verão, mas eram susceptíveis a alguns problemas estruturais, nos casos de alvenaria muito irregular ou mal assente, e de problemas termohigrométricos, nos casos em que contactavam permanentemente com solos permanentemente saturados, porque a grande capacidade de armazenamento podia tornar-se irreversível [1].

3.4 Paredes de alvenaria aparelhada

A alvenaria aparelhada corresponde ao antigo *opus incertum* ou aparelho poligonal dos Romanos [6]. Era constituída por pedras irregulares aparelhadas numa das faces e assentes em argamassa, seleccionando-se as mais *rijas* e de melhor aspecto para os paramentos, originando assim uma superfície praticamente plana. As arestas eram aperfeiçoadas, dando-lhes formas regulares.

3.5 Paredes de tijolo

O tijolo *mais usado* na construção dos edifícios antigos (tijolo burro ou furado), tinha em média as dimensões de 0.23 m x 0.11 m x 0.07 m, as juntas não excediam 0.01 m e a argamassa de aplicação para além de ter alguma consistência devia também preencher todos os espaços livres, sendo para isso chapada antes do assentamento do tijolo, que se carregava e esfregava levemente até a argamassa jorrar pelas juntas, [4,6].

No assentamento do tijolo, devia-se ter em conta se ele era assente à vista ou não, pois no primeiro caso a escolha devia ser muito cuidada, rejeitando-se os fendidos, partidos, mal cozidos, queimados e os que tinham dimensões anormais que eram reservados para as partes da parede onde não ficavam à vista. Se a parede era rebocada, todos os tijolos serviam, não havendo sequer grande preocupação com as irregularidades das juntas que, aliás, contribuíam para melhorar a aderência da argamassa do reboco [4].

Em tempo quente e seco, molhavam-se os tijolos para lhes tirar a poeira, facilitar a aderência da argamassa e evitar que absorvessem de imediato a sua humidade. No assentamento dos tijolos, deviam-se *matar* as juntas, evitando-se, como acontecia no caso das pedras, a correspondência das juntas verticais, existindo para tal várias formas de os dispor nas fiadas, dependentes fundamentalmente da espessura da parede.

Em *igualdade de circunstâncias*, as paredes de tijolo podiam ser menos espessas que as de pedra, porque a horizontalidade dos leitos e a maior regularidade na sobreposição lhes conferiam maiores resistências; além disso tinham uma condutibilidade térmica inferior. Assim, uma espessura de 0.35 m a 0.38 m numa parede de tijolo, correspondia a uma parede de alvenaria corrente com 0.50 m [2]. No QUADRO I, referem-se as designações atribuídas às paredes de tijolo, em função da sua espessura (ou seja: do número e disposição dos tijolos nelas incluídos).

QUADRO I – Designação das paredes de tijolo, em função da sua espessura, [4,6]

ESPESSURA DA PAREDE	DESIGNAÇÃO
Igual à espessura de um tijolo	Pano de tijolo ao alto
Igual à largura de um tijolo	Parede de meia vez
Igual ao comprimento de um tijolo	Parede de uma vez
Igual à soma do comprimento com a largura de um tijolo	Parede de uma vez e meia
Igual duas vezes o comprimento de um tijolo	Parede de duas vezes
Etc..	

O refechamento, tomado ou vincagem das juntas era indispensável nas paredes de tijolo porque evitava a infiltração da humidade, e proporcionava uma boa decoração.

A solidez e a estabilidade estrutural de um edifício podia ser aumentada através da ligação das paredes extremas, sobre as quais assentava o vigamento dos sobrados, por ferrolhos pregados numa das faces laterais ou na face superior das vigas.

Referem-se ainda os pilares de tijolo que tinham habitualmente secção quadrada, embora pudessem apresentar outras formas, obtidas com o auxílio de tijolos apropriados e cortados convenientemente. Mas, nestes casos, eram quase sempre rebocados e estucados para imitarem a cantaria, mais cara. [4]

3.6 Paredes de adobe

As paredes de adobe eram, em geral, construídas segundo as regras das de tijolo, com a particularidade de na sua grande maioria, apenas se empregarem em construções pobres, fig. 2.

De facto, estas paredes, correspondentes a uma solução ainda relativamente pouco conhecida, são constituídas por tijolos de barro cozido ao sol, ou em fornos, a temperaturas variáveis, baseados em matérias-primas muito diversas, onde a base de argila é composta com misturas arenosas ou calcáreas, que conferem ao barro características próprias [1].

Não podiam assentar directamento no solo devido ao risco de serem rapidamente destruídas pela humidade ascendente, ao mesmo tempo que tornava as habitações insalubres.

Habitualmente, os alicerces, que por esta razão tinham as suas faces superiores ligeiramente acima do terreno, eram de alvenaria corrente.

Fig. 2 Paredes de adobe – caso em Deixa-o-Resto (Santiago do Cacém)

A partir deste nível, começava o assentamento dos adobes com argamassa; em geral, o tomado das juntas era feito de modo semelhante ao as paredes de tijolo.

3.7 Paredes de taipa

Como se refere na INTRODUÇÃO, a taipa corresponde a um sistema de construção milenar que perdurou entre nós até meados deste século na construção de edificações rurais. É formada por terra húmida comprimida entre taipais amovíveis de madeira, retirados depois de aquela estar completamente seca, formando assim paredes ou muros homogéneos e monolíticos.

A sua grande aplicação em construções rurais, principalmente no Algarve e Alentejo (mas também em algumas bolsas localizadas no Baixo Douro, na zona de Aveiro-Bairrada-Mira, na Estremadura (Vale do Tejo), e na raia junto a Castelo Branco [8]), deve-se ao facto de ser um material incombústivel, mau condutor de calor e, acima de tudo económico.

No entanto, era facilmente atacada por roedores, e não era indicada para a construção de grandes edifícios, por razões de estabilidade face a acções sísmicas.

A taipa não podia assentar directamente sobre o solo porque as águas rapidamente a desagregariam. Por isso, havia que fazer previamente a construção de um pequeno alicerce ou sapata de alvenaria ordinária ou de tijolo com cerca de 0.25 m a 0.60 m de altura, acima do nível do solo, a partir da qual se dava início à construção da parede [4,6], fig. 3.

Para se manterem os taipais na vertical, utilizavam-se *caixilhos de desarmar*, cada um deles constituído por um sarrafo de madeira horizontal e dois prumos, fixos em baixo por cunhas e em cima por uma corda mantida torcida com o auxílio de um pau, de forma idêntica ao cairo das serras de carpinteiro. Depois de colocados os taipais na sua posição, iniciava-se o fabrico da parede propriamente dito, colocando a terra ligeiramente húmida, em camadas de pequena espessura, de 10 cm em média, que se calcavam muito bem com maços apropriados, até que aquele valor fosse reduzido a metade.

Após o enchimento da primeira série de taipais, estes eram desarmados, sendo colocados no seguimento da parede para que pudessem cobrir completamente as faces laterais da parte inclinada do trabalho já concluído.

Fig. 3 Alicerces de uma parede de taipa – caso em Santiago do Cacém

Assim que se completava a primeira fiada periférica da parede ou do muro, os taipais eram dispostos sobre a parte já construída de forma idêntica, tendo o cuidado de as juntas desta nova fiada não se sobreporem às da antecedente, apesar de serem inclinadas.

Em geral, os vãos eram guarnecidos com tijolo, pedra ou madeira, sendo as vergas ou *padieiras* de madeira, na maioria das vezes, fig. 3. As paredes de taipa eram quase sempre rebocadas com argamassa de cal ordinária, tendo assim uma duração que podia atingir séculos: sendo para isso necessário que o reboco não fosse aplicado antes da taipa secar por completo (o que durava cerca de quatro meses) nem a parede devia ser rebocada com tempo húmido. A duração da taipa podia ainda aumentadar, se na confecção fosse humedecida com leite de cal.

Após estar completamente seca, a taipa era finalmente revestida com argamassa, conferindo-lhe uma grande duração. Mas, antes de se aplicar aquela camada de reboco, picava-se ligeiramente a sua superfície, molhando-a e chapando-a com cal e areia.

Depois de rebocada, a parede podia finalmente ser caiada. A caiação deveria ser repetida periodicamente, melhorando-se assim o estado de conservação da parede.

3.8 Paredes com *armadura de palha*

Quando a argila era muito retractil, utilizava-se por vezes a palha como elemento *aglutinador* que, justamente, impedia aquele efeito, melhorando assim o comportamento higrotérmico da parede.

A palha utilizava-se ainda noutras situações (ex. paredes de pedra seca) principalmente no norte do País, para vedar as juntas melhorando, assim, o seu comportamento térmico.

3.9 Paredes de formigão

Designa-se por formigão o aglomerado semelhante ao betão, em que a cal substitui o cimento. No QUADRO II, apresenta-se a composição de alguns formigões, executados de forma semelhante à da taipa, principalmente no Alentejo.

QUADRO II – Composições de vários formigões, [4]

CAL GORDA	SAIBRO OU AREIA GROSSA	ARGILA	SAIBRO E AREIA	CINZAS DE CARVÃO DE PEDRA	*CACOS PISADOS*	OBS.
25%	75%					
9%		27%	64%			(*)
13%			70%	9%	8%	

(*) Todos estes elementos eram amassados até se transformarem numa massa homogénia, que depois era colocada em moldes de madeira (taipais), semelhantes aos utilizados na confecção da taipa.

3.10 Alvenaria de gesso argamassado

Este tipo de alvenaria requeria cuidados especiais devido à rapidez com que se processava a presa, apenas podendo ser aplicada nos locais onde não fossem afectadas pela humidade do ar ou do solo. O gesso era amassado na altura da aplicação, nunca se interrompendo uma amassadura a meio, dado o perigo de endurecer rapidamente.

As pedras eram primeiramente colocadas a seco no lugar que iam ocupar, sendo depois retiradas e colocadas junto à parede pela mesma ordem.

Após a conclusão da amassadura do gesso, feita à mão e com colher de cobre, aplicava-se sobre a parede a argamassa necessária para se formar o leito e colocavam-se rapidamente as pedras nos lugares já "testados". Com o gesso restante preenchiam-se os espaços vazios.

3.11 Alvenaria de cimento romano

Para se construir uma alvenaria de cimento romano havia que limpar muito bem os materiais e os locais de aplicação. No caso de alvenaria ser assente sobre muros, eles deveriam ser picados e muito bem varridos e lavados, para se garantir a necessária aderência.

Exceptuando estes cuidados iniciais, o seu fabrico era relativamente simples, sendo o cimento aplicado logo depois de amassado, dispondo-se de seguida as pedras e os tijolos sobre ele. Esta mistura era depois batida mas apenas durante os primeiros instantes, em que estava ainda fresca.

A alvenaria assim construída, era conservada humida por meio de regas frequentes.

3.12 Alvenaria de *beton*

Definia-se como beton o aglomerado artificial que se obtinha pela mistura de saibro ou cascalho com argamassa hidráulica, geralmente de cimento Portland.

Os principais *impulsionadores* das construções em betão foram os Romanos, existindo ainda hoje, em bom estado, algumas das suas obras tanto em Itália como em todas as regiões por eles dominadas.

Mas, com a queda do Império Romano, desapareceu também a aplicação deste material, para voltar a aparecer em meados do século passado, principalmente na Alemanha e na Inglaterra. [6]

BIBLIOGRAFIA

1 APPLETON, João Augusto da Silva – *Edifícios Antigos – Contribuição para o estudo do seu comportamento e das acções de reabilitação a empreender,* Programa de investigação apresentado a concurso para provimento na categoria de investigador-coordenador, LNEC, Lisboa, 1991

2 APPLETON, João Augusto da Silva – *Passado, Presente e Futuro da Lisboa Pombalina,* 2.º Encontro Sobre Conservação e Reabilitação de Edifícios, LNEC, Lisboa, 1994

3 FRANÇA, José-Augusto – *Lisboa Pombalina e o Iluminismo,* Livraria Bertrand, Lisboa, 1977

4 LEITÃO, Luís Augusto – *Curso Elementar de Construções,* Escola Central da Arma de Engenharia, Estado Maior do Exército, Lisboa, 1896

5 PINHO, Fernando Farinha da Silva – *Sistematização do Estudo Sobre Paredes de Edifícios Antigos – Análise de Casos,* Tese de Mestrado em Construção, IST, Lisboa, 1995

6 SEGURADO, João Emílio dos Santos – *Alvenaria e Cantaria,* Biblioteca de Instrução Profissional, Lisboa, 1908

7 SEGURADO, João Emílio dos Santos – *Terraplanagens e Alicerces,* Biblioteca de Instrução Profissional, Lisboa, 1908

8 *In*: Casas de Terra – *Revista Casas de Portugal,* N.º 2, Abril de 1996; Editora: Grupo Forum

PREPARAÇÃO, CONDUÇÃO E ORGANIZAÇÃO DE UM GRANDE EMPREENDIMENTO DE ENGENHARIA (O CASO DO AEROPORTO INTERNACIONAL DE MACAU)

António Diogo Pinto, Prof. IST

SUMÁRIO

A construção do Aeroporto Internacional de Macau custou um pouco mais de um bilião de US$ (cerca de 160 milhões de contos). O custo programado foi respeitado e a construção terminou dentro do prazo previsto. A presente nota descreve a maneira como foi preparado, organizado e conduzido todo o processo que permitiu a conclusão do empreendimento com êxito. Termina com a elaboração de considerações sobre alguns dos problemas mais difíceis que podem aparecer em projectos desta natureza e apresenta as sugestões que com base na experiência colhida, se consideram úteis para o sucesso deste tipo de empreendimentos.

SUMMARY

Macau International Airport is a brand new airport built offshore Macau at final cost of US$ 1 Billion. The whole project finished at cost and on time. This paper presents the work that has been done and how it has been prepared, programmed and conducted. The most difficult problems encountered during construction are highlighted as well as the recommended short cuts to succeed in such a complex work.

1. INTRODUÇÃO

Em 1988 estava concluído um Plano Director elaborado por um consórcio internacional liderado pelo Aeroporto de Frankfurt, o qual incluia uma empresa portuguesa, a Consulplano.

A 18 de Janeiro de 1989 foi formada a CAM-Sociedade do Aeroporto Internacional de Macau, SARL, com o objectivo de construir e explorar o aeroporto.

Em Abril de 1989 foi iniciado o projecto preliminar com vista à execução da obra e em Dezembro deste mesmo ano foram iniciados os primeiros trabalhos. Estes trabalhos teriam um desenvolvimento lento e seriam mesmo interrompidos até Março de 1992, data em que retomaram o andamento normal.

O aeroporto entrou em operacões em 9 de Novembro de 1995 e foi oficialmente inaugurado em 8 de Dezembro de 1995 ou seja, seis anos após o primeiro início dos trabalhos e 44 meses após a retomada definitiva dos mesmos.

Dado o elevado volume de trabalhos, a sua grande complexidade e a adversidade do meio natural onde os mesmos se desenvolveram foi necessário preparar uma metodologia pouco usual em situações análogas, mas que se revelou eficiente, conduzindo globalmente a resultados muito aceitáveis. Os sucessivos passos e fases da metodologia adoptada são apresentados nos pontos seguintes.

2. REPARTIÇÃO DAS RESPONSABILIDADES ENTRE A CAM E OS ÓRGÃOS DE TUTELA

A repartição de responsabilidades entre a CAM, concessionária para a construção e exploração, e os Órgãos de Tutela, representados pela Autoridade de Aviação Civil de Macau (AACM), entretanto criada, foi regulada por intermédio dum Contrato de Concessão.

Nos termos deste Contrato de Concessão, a aprovação de todos os projectos do aeroporto, era da responsabilidade do Órgão de Tutela ou seja da AACM.

A AACM dotou-se dos meios adequados para o efeito tendo recorrido a um excelente naipe de consultores qualificados, quer na área das matérias aeroportuárias quer na área dos projectos de índole puramente relacionada com a engenharia civil.

Fig. 1 Localização do Aeroporto

3. ORGANIZAÇÃO E GESTÃO DOS PROJECTOS BÁSICOS DO EMPREENDIMENTO

A CAM-Sociedade do Aeroporto Internacional de Macau, SARL, contratou um consórcio, denominado MIAC, liderado pela British Airports, para a coordenação da execução de todos os projectos do Aeroporto Internacional de Macau. Os projectos de natureza aeroportuária e alguns de engenharia civil foram elaborados pelo próprio consórcio e os restantes foram entregues, mediante ajuste directo, a consultores idóneos.

Destes projectos ressaltam, pela sua importância e consequências, o projecto da ilha artificial, adjudicado à empresa chinesa, "SCCCC – Shangai Communications Construction and Geaneral Contracting Corporation" e o projecto das fundações dos pavimentos da pista e dos caminhos de circulação que foi adjudicado à empresa portuguesa GRID. Este projecto foi posteriormente abandonado e substituído por outro, conducente a um método construtivo, mais simples, mais eficiente e mais económico. O esquema geral do empreendimento é apresentado na figura seguinte.

4. CONTRATOS DE EMPREITADA

4.1 Divisão dos projectos do empreendimento em grandes grupos para efeitos das empreitadas

Para efeitos das empreitadas de construção, os projectos básicos do aeroporto foram divididos em três grandes grupos:

a) a ilha artificial, pista e caminhos de circulação;
b) os caminhos de ligação entre a ilha artificial e a área do terminal;
c) o edifício do terminal, placa de estacionamento, torre de controlo, edifício de operações, equipamentos aeroportuários e equipamentos de aeronavegação.

4.2 Escolha e contratação de empreiteiros

Contrato n.º 1 – Ilha artificial, pista e caminhos de circulação

A obra constituída pela ilha artificial, pista e caminhos de circulação na ilha artificial, foi objecto de contrato por ajuste directo, após uma pesquisa regio-

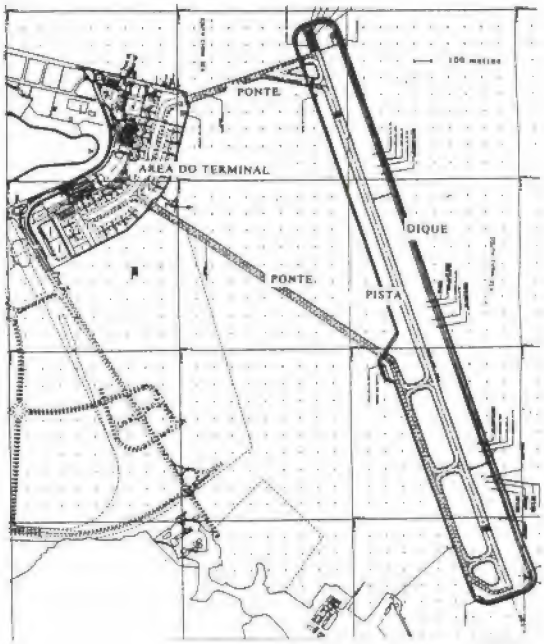


Fig. 2 Esquema geral do empreendimento

nal sobre quais as empresas com capacidade, competência e meios para executar a obra e cumprir um programa muito exigente em termos de prazo, custo e qualidade. Foi seleccionado o Consórcio liderado pela "CHEC-China Harbour Engineering Corporation (RPC)" e constituído também pela "Zhen Wha Company (RPC)" e pela Tai Fok Wha, Ltd (Macau).

Esta obra foi objecto de um contrato, por preço global fixo, na modalidade prevista na lei portuguesa, pelos valores seguintes:

Ilha artificial	3038 milhões de patacas
Fundações da pista e dos caminhos de circulação	1250 milhões de patacas
Pavimento da pista e dos caminhos de circulação	250 milhões de patacas

Nota: Uma Pataca ≈ a vinte escudos

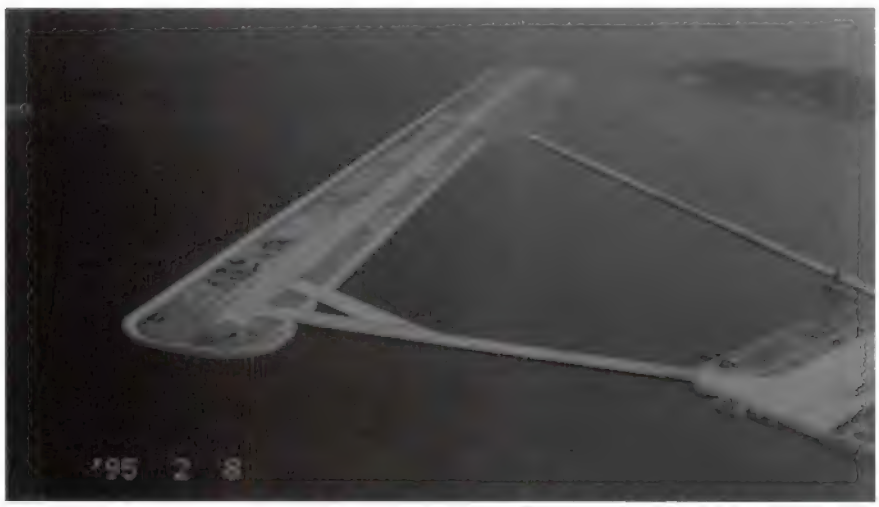


Fig. 3 Vista geral da ilha artificial e dos caminhos de circulação

Contrato n.º 2 – Caminhos de ligação (pontes) entre a ilha artificial e a placa de estacionamento

Esta obra constituída por duas pontes, uma de 1620 m de comprimento a Sul, e, outra de 700 m de comprimento a Norte, foi objecto de consulta a três consórcios tendo, após intensas negociações, o trabalho sido adjudicado a um consórcio liderado, pela "China Harbour Engineering Corporation", a que se juntaram a "Zhen Wha Company", a Tai Fok Wha, Ltd e a empresa Construções Técnicas (Portugal).

Esta obra foi também objecto de um contrato por preço global fixo no valor de 700 milhões de patacas, na modalidade dos contratos previstos na lei portuguesa.

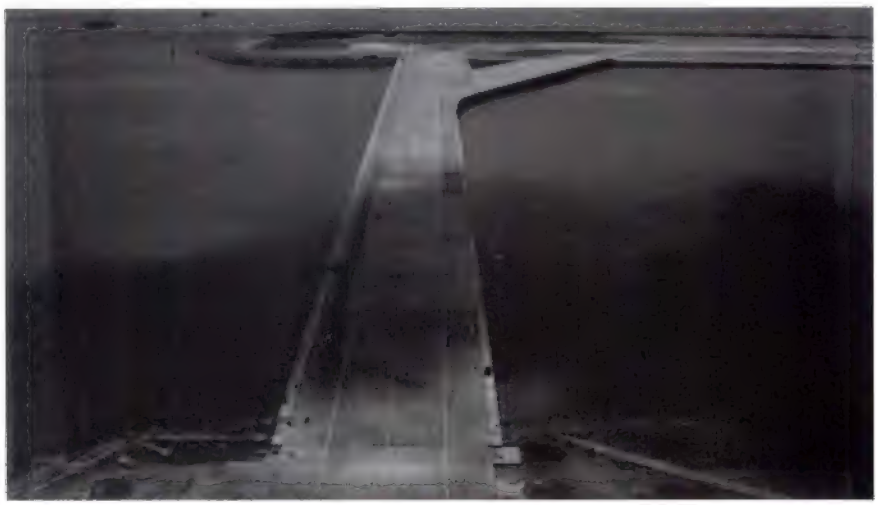


Fig. 4 Vista geral do caminho de circulação, em ponte, (lado Norte) e do topo Norte da ilha artificial

Contrato n.º 3 – Edifício do terminal, placa, acessos, torre de controlo, equipamentos aeroportuários e equipamentos de aeronavegação

Este contrato incluiu um conjunto de infra-estruturas de natureza essencialmente aeroportuária que, na versão inicial, estava programado ser objecto

Fig. 5 Vista geral do terminal (lado ar) e da placa de estacionamento

Fig. 6 Vista geral dos Radares (principal e secundário)

de oito contratos diferentes. A junção de todos estes contratos num só contrato permitiu uma maior simplificação, racionalização e sobretudo uma clara alocação das responsabilidades durante a construção.

A obra foi objecto de um concurso internacional e após prequalificação foram escolhidos três consórcios. Das negociações com os três consórcios saiu vencedor o Consórcio liderado pela empresa Soares da Costa, SA, o qual incluía também a Siemens "Plessey Systems, SA".

O valor do trabalho contratado foi de 1809 milhões de patacas e o contrato foi do tipo preço global fixo, na modalidade FIDIC (Federação das Associações Internacionais de Empreiteiros e Construtores).

A execução do contrato envolvia complexas operações de aprovisionamento, de construção e de ensaios pre-operação de índole essencialmente no domínio das disciplinas aeroportuárias. Por este facto decidiu-se afectar um "Programme and Construction Management" (PCM) exclusivamente a este contrato.

5. COORDENAÇÃO E GESTÃO DO PROGRAMA, DO CUSTO E DA QUALIDADE

5.1 Planeamento e gestão da construção

Para o planeamento, fiscalização e controlo de custos e de prazos foram, após concurso público internacional, contratados dois consórcios, um para os trabalhos da área marítima, constituído pelas empresas "Scottwilson Kirkpatrick", Partex e "Pengest International" (PCM n.º 1), e outro, para os trabalhos da área terrestre, constituído pelas empresas americanas "Tams" e "Schall" e pela empresa portuguesa Profabril (PCM n.º 2). Os valores dos contratos foram, respectivamente, de 124 e 80 milhões de patacas, do tipo preço global fixo, e na modalidade prevista na lei portuguesa. Supletivamente, e em casos de dúvida, foi usada a filosofia FIDIC para a superação de potenciais conflitos.

5.2 Programação da obra

A programação de cada uma das três grandes parcelas da obra fazia parte integrante dos contratos estabelecidos com os empreiteiros (Contrato n.º 1, Contrato n.º 2 e Contrato n.º 3) e foi consolidada e harmonizada pelos gestores gerais da obra (PCMs). Para o efeito foi seleccionado e usado por ambos os PCMs, um programa de obra, actualizável todas as semanas (o programa "PRIMAVERA Project Planner" produzido por "PRIMAVERA SYSTEMS Inc.").

A obra concluiu-se no prazo programado de 44 meses.

5.3 Papel da CAM – Sociedade do Aeroporto Internacional de Macau, SARL

A CAM, como dono da obra organizou-se no sentido de dar uma resposta eficiente às actividades da sua responsabilidade. Para o efeito criou uma estrutura aligeirada mas operacional. Dessa estrutura destacamos os três departamentos que tiveram um papel decisivo no êxito do empreendimento: a Comissão Executiva, responsável pela dinamização das acções e pelas decisões ao mais alto nível, o Departamento Administrativo e Financeiro, responsável pela mobilização, em tempo, dos recursos financeiros e pela elaboração, lançamento e acompanhamento dos concursos e subsequentes contratos, e, o Departamento de Engenharia, responsável pelo planeamento e controlo da execução da obra.

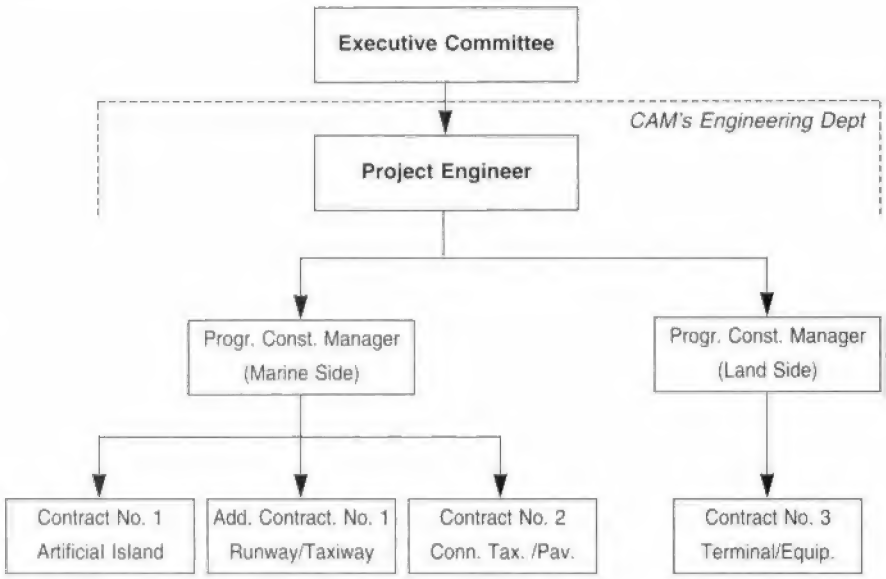


Fig. 7 Organograma básico do Departamento de Engenharia da CAM

6. FACTORES ADICIONAIS QUE CONTRIBUIRAM PARA O ÊXITO DO EMPREENDIMENTO

A rapidez com que as obras foram executadas só foi possível graças a um conjunto favorável de factores, alguns dos quais já foram referidos nos pontos anteriores e outros, igualmente decisivos, que a seguir se enunciam. Destes destacamos, o processo de aprovação de projectos, o uso comum e quase generalizado da língua inglesa e o uso dos mecanismos FIDIC, como instrumento contratual básico, nas empreitadas mais complexas e como meio supletivo, à lei portuguesa, para a superação de potenciais conflitos, nos contratos menos importantes.

6.1 Simplificação do processo de aprovação dos projectos

À Autoridade de Aviação Civil de Macau foi cometida a missão de aprovar todos os projectos, levados a cabo pela concessionária, na área da concessão. Tal missão foi desempenhada com grande acerto e competência nos prazos requeridos pela programação para a maior parte dos projectos. Nos casos mais difíceis, em que tal não foi possível, a concessionária avançou sozinha para a execução dos mesmos, sob a sua exclusiva responsabilidade. Foi o caso dos caminhos de circulação em ponte, das instalações para o combate a incêndios e do pavimento da pista e caminhos de circula-

ção na ilha artificial, os quais só foram aprovados, muito tardiamente, em relação ao programa. Outros não foram mesmo aprovados, como foi o caso do pavimento. Nestes casos, o Governo remeteu para a concessionária a responsabilidade técnica e financeira correspondente aos riscos por esta assumidos, ao avançar com as respectivas obras sem autorização.

6.2 Uso extensivo da língua inglesa

Sendo um empreendimento conduzido por empreiteiros e consultores das mais variadas origens, culturas e línguas, necessário se tornou usar como língua veicular o inglês em todas as relações contratuais e de serviço. Nestas condições foi exigido o domínio da língua inglesa a todos os trabalhadores com funções de chefia, ou que, desempenhavam funções de ligação entre as diferentes entidades empenhadas no empreendimento.

6.3 Uso extensivo dos mecanismos FIDIC

A variedade de empreiteiros e consultores de culturas e línguas diferentes aconselharam o uso de mecanismos contratuais e de relacionamento de natureza tão universal quanto possível. Os mecanismos previstos nos contratos FIDIC revelaram-se auxiliares eficientes e seguros, mesmo para, por similitude, arbitrar as lacunas dos contratos na modalidade prevista na lei portuguesa, como foi o caso dos contratos para as obras da ilha artificial e das pontes.

7. CUSTO DO EMPREENDIMENTO

O custo do empreendimento foi repartido nas seguintes rubricas:

- Custos preparatórios;
- Custos do Contrato n.º 1 (Ilha artificial);
- Custos do Contrato n.º 2 (Caminhos de circulação em ponte);
- Custos do Contrato n.º 3 (Edifício do terminal, equipamentos aeroportuários e equipamentos de aeronavegação);
- Custos com a gestão da construção;
- Custos com despesas gerais e outros.

Os trabalhos a mais fixaram-se em 238 milhões de patacas o que representa um pouco menos que 3% do custo total do empreendimento.

No quadro seguinte são apresentados de modo resumido os valores correspondentes a esses custos:

Custos dos trabalhos do Aeroporto e recursos disponibilizados

Custos (milhões de patacas)		Recursos (milhões de patacas)	
A – Custos preparatórios		**I – Capital social**	
Obras	338		4000
Projectos	306		
Subtotal	644		
B – Contrato n.º 1 – Ilha artificial		**J – Empréstimos bancários**	
Valor base	4538		3200
Trab. a mais	80		
Subtotal	4618		
C – Contrato n.º 2 – Pontes		**K – Ganhos de desenvolv.**	
Valor base	700		2220
Trab. a mais	20		
Subtotal	720		

D – Contrato n.º 3 – Terminal			
Valor base	1809		
Trab. a mais	138		
Subtotal	1947		
E – Outros trabalhos	90		
F – Gestão da construção	204		
G – Despesas gerais	137		
H – TOTAL	**8360**	**L – TOTAL**	**9480**

Nota: uma Pataca ≈ a vinte escudos (1 US$ ≈ 8 Patacas).

8. CONSIDERAÇÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

A análise dos pontos apresentados sugere que o êxito na execução do empreendimento se ficou a dever a um conjunto de opções tomadas desde o início pela Administração da CAM.

Essas opções podem ser agrupadas, em função dos factores que as caracterizam, do seguinte modo:

- Em factores de simplificação, tais como:
  - simplificação e racionalização dos projectos;
  - simplificação do processo de aprovação dos projectos;
- Em factores de selecção cuidada, tais como:
  - selecção dos empreiteiros com capacidade material e humana para executar os trabalhos;
  - selecção dos gestores do projecto e da construção (PCMs);
- Em factores de normalização, tais como:
  - uso extensivo da língua inglesa em todas as comunicações de serviço;
  - uso da terminologia e do processamento FIDIC, mesmo nos casos em que os contratos base seguiam a lei portuguesa;
- Em factores de organização, tais como:
  - a adopção de uma organização funcional muito simples;
  - a adopção de uma instrumentação simples, eficaz e com provas dadas para o controlo do progresso da obra (o "PRIMAVERA project planner").

A adopção das medidas acima referidas criou uma base de entendimento e confiança entre todos os intervenientes do processo. Por outro lado todos conheciam perfeitamente o seu papel específico e as interfaces com terceiros. Finalmente todos se sentiam continuamente controlados e o respectivo trabalho avaliado e recompensado ou penalizado.

Estas foram as bases para o sucesso na execução da obra de engenharia acima apresentada.

Espera-se que esta nota seja útil para os engenheiros que tiverem que se dedicar a trabalhos desta natureza.

BIBLIOGRAFIA

Aeroporto Internacional de Macau (1989-1995). Projectos e Relatórios de Obra, Documentos de trabalho não publicados. Macau.

International Civil Aviation Organization (1990) "International Standards and recomended practices: Aerodromes – Annex 14 to the Convention on International Civil Aviation", Vol. I, Aerodrome design and operations.

CORROSÃO A ALTA TEMPERATURA

César A.C. Sequeira

RESUMO

Neste artigo analisam-se aspectos relevantes de termodinâmica e cinética da corrosão pelos gases e sais fundidos.

ABSTRACT

Thermodynamic and Kinetic features of high temperature corrosion associated with gases and moltem salt contaminants are toriefly described.

1. INTRODUÇÃO

O estudo da corrosão a alta temperatura constitui um tema de grande importância científica e tecnológica, como o atestam os inúmeros artigos e livros publicados sobre este assunto, bem como as diversas reuniões internacionais a ele consagradas [1-8]. Essa importância resulta, em grande parte, do emprego crescente de materiais de engenharia em equipamentos que operam a alta temperatura, aos quais se exige boa resistência mecânica e anti-corrosiva a temperaturas cada vez mais elevadas. De entre os equipamentos sujeitos a esta forma de corrosão podem citar-se reactores nucleares, geradores magnetohidrodinâmicos, caldeiras de vapor, permutadores, turbinas de gás e de vapor, motores diesel, pré-aquecedores de ar, economizadores, certas peças de fornos, etc.

Para além do oxigénio, que é o principal agente corrosivo nos meios reactivos a alta temperatura, são também de destacar os seguintes agentes agressivos:

- Enxofre e gases contendo enxofre (importante na indústria petrolífera e petroquímica, por exemplo);
- Hidrogénio (indústria química, descarbonetação de aços, etc.);
- Halogéneos e compostos halogenados (particularmente agressivos em atmosferas muito quentes);
- Vapor de água (centrais eléctricas, sistemas aquosos sob pressão, etc.);
- Azoto e amónia (origina endurecimento superficial dos aços);
- Substâncias fundidas (processos electrometalúrgicos, energia nuclear, engenharia química, etc.);
- Carbono e gases contendo carbono (reactores nucleares, etc.);
- Cinzas (motores diesel, caldeiras, etc.); etc.

A corrosão nestes sistemas reveste-se de aspectos muito diversos sendo extremamente difícil, senão mesmo impossível, classificar e definir em termos teóricos as várias observações e fenómenos. Há, no entanto, dois tipos de sistemas que se encontram com mais frequência e que têm sido estudados com mais profundidade: – trata-se dos sistemas do tipo metal/gás e do tipo metal/sal fundido. Há também, como sucede com qualquer outro problema químico, dois aspectos básicos a considerar nestes tipos de sistemas: a termodinâmica dos processos e a cinética dos processos. Neste artigo, serão discutidos alguns aspectos termodinâmicos e cinéticos da corrosão pelos gases e sais fundidos.

Os sistemas do tipo material/metal fundido têm vindo a ganhar importância em virtude do uso crescente de metais fundidos como refrigerantes líquidos em reactores nucleares [9, 10] e como componentes de baterias [11] e doutros sistemas de alta temperatura utilizados em estudos de termodinâmica e

cinética de ligas metálicas fundidas e outros líquidos iónicos [12], com vista à sua adequada aplicação em processos de refinação industrial, entre outros [13, 14]. Apesar da presente relevância destes sistemas, falta de espaço não nos permite fazer um estudo, mesmo que resumido, dos aspectos mais relevantes que lhes dizem respeito.

2. OXIDAÇÃO A ALTA TEMPERATURA

2.1 Reacções metal-gás

A maior parte dos metais encontram-se no meio ambiente associados a não-metais; isto significa que o seu estado mais estável é o que resulta da transferência de electrões do metal para o não-metal de forma a constituir-se o composto. O termo "oxidação metálica" aplica-se a qualquer processo que prive o metal de electrões quando ele é exposto a um meio ambiente "*seco*". O crescimento de filmes na superfície metálica, é um aspecto essencial da oxidação, o qual é influenciado por características termodinâmicas, químicas, físicas e mecânicas do filme. Esse filme actua como uma camada barreira entre o metal e o oxidante, e o prosseguimento do seu crescimento assim como a reacção metal-oxidante é função da forma como os catiões metálicos, electrões e aniões do oxidante são transportados através do filme. Isto ilustra-se esquematicamente na Fig. 1. Nela se pode observar que o filme de óxido serve simultaneamente como um condutor iónico (electrólito), um condutor electrónico, um eléctrodo no qual se reduz o oxigénio, e uma barreira de difusão através da qual iões e electrões devem migrar. Efectivamente, a oxidação metálica $M + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MO$ consiste de dois processos parciais complementares, a oxidação de M a M^{2+} na interface metal-óxido e a redução simultânea de O_2 a O^{2-} na interface óxido-gás, e claro que só se processará se electrões e iões forem conduzidos através do filme.

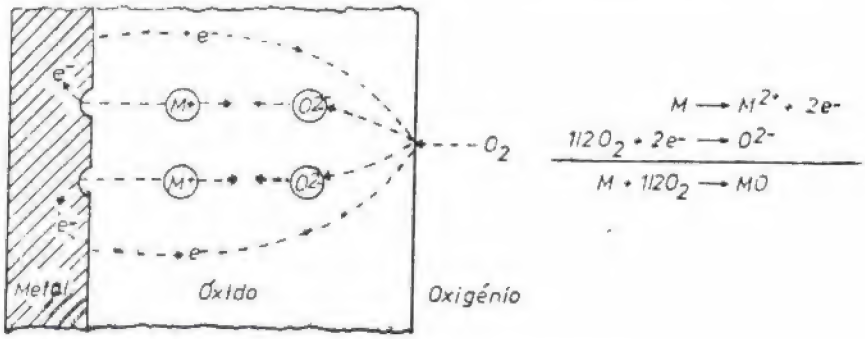


Fig. 1 Processos electroquímicos que ocorrem na oxidação gasosa.

Na prática corrente, os metais são geralmente impuros, contendo impurezas metálicas e O,H,N,C,S, etc. As atmosferas gasosas que lhes estão associadas são também, em geral, muito complexas, contendo O_2, N_2, H_2, CO_2, H_2O, etc. Por conseguinte, os processos de oxidação que ocorrem nos sistemas do tipo metal-meio gasoso a alta temperatura são processos químicos extremamente complicados.

Na Fig. 2 ilustra-se a grande variedade de fenómenos químicos e físicos que se processam na rede metálica e à superfície dum metal num meio gasoso típico a alta temperatura. Os vários fenómenos sistematizam-se em cinco zonas de actividade: metal, interface metal-óxido, óxido, interface óxido-gás, e gás.

As reacções químicas que se podem verificar num sistema do tipo metal-gás a alta temperatura podem classificar-se em nove tipos como se indica e exemplifica a seguir:

1. Oxidação directa, nitretação ou sulfuretação; no caso da oxidação directa ter-se-á por exemplo:

$$Zr + O_2 = ZrO_2 \tag{1}$$

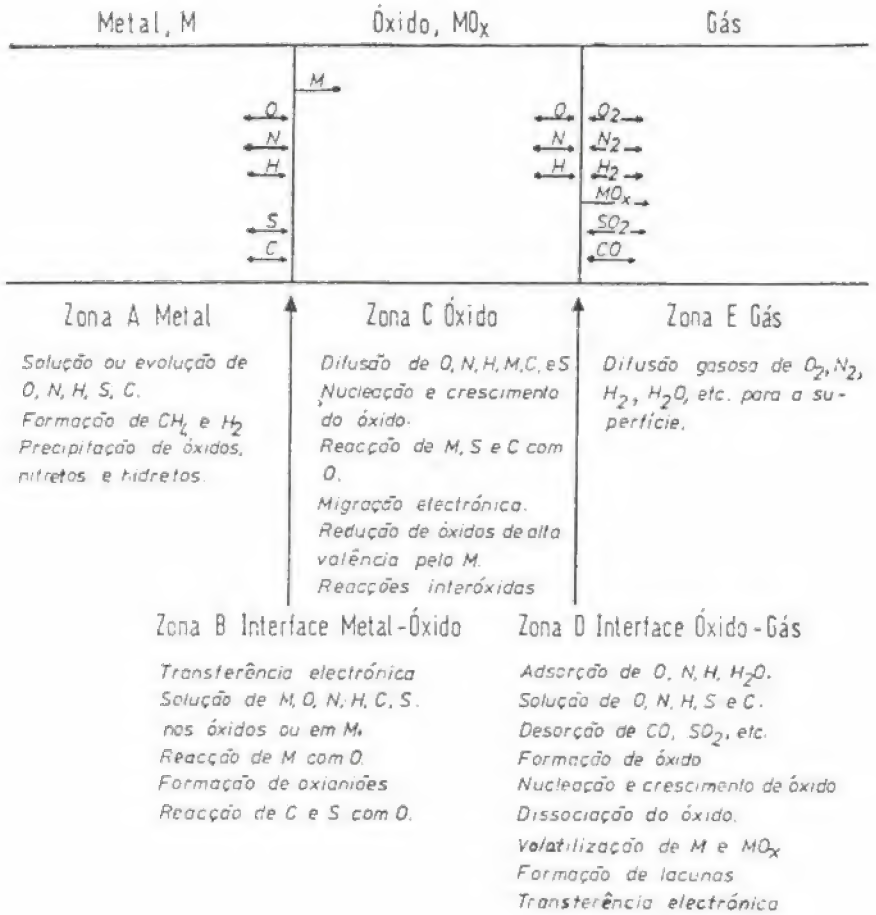


Fig. 2 Actividade química de um metal numa atmosfera activa a alta temperatura, (reacções tipo óxido).

2. Formação directa de óxidos voláteis:

$$Mo + \frac{3}{2}O_2 = \frac{1}{3}(MoO_3)_3 \tag{2}$$

3. Dissolução directa de O,N,H ou S no metal:

$$Zr + O_2 = (Zr)O_2 \text{ (solução sólida de } O_2\text{)} \tag{3}$$

4. Reacção com H_2O:

$$Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2 \text{ (solução sólida e/ou gás)} \tag{4}$$

5. Oxidação directa de óxidos de valência baixa:

$$2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 = 3Fe_2O_3 \tag{5}$$

6. Formação de óxidos complexos:

$$FeO + Fe_2O_3 = Fe_3O_4 \tag{6}$$

7. Redução de óxidos de valência elevada pelo metal:

$$Fe_3O_4 + Fe = 4FeO \tag{7}$$

8. Redução de óxidos pelo C ou S:

$$FeO + C = Fe + CO \tag{8}$$

9. Volatilidade dos óxidos:

$$3WO_3 = (WO_3)_3 \tag{9}$$

A ocorrência de uma determinada reacção depende da temperatura, pressão gasosa, caudal gasoso e propriedades físicas e químicas do sistema metal-óxido. Observe-se que nos exemplos dados acima se evitaram detalhes concernentes às diversas reacções, é por isso que não se incluiram as reacções que são acompanhadas pela formação de lacunas.

Num sistema do tipo liga metálica binária-gás as reacções que podem ocorrer são ainda mais numerosas e complexas, como é óbvio; resultam então compostos binários intermédios ($12CaO\text{-}7Al_2O_3$), soluções sólidas com miscibilidade total (FeO-NiO), soluções sólidas com miscibilidade parcial ($Al_2O_3\text{-}Fe_2O_3$), óxidos duplos do tipo espinela ($ZnAl_2O_4$), etc. A título de exemplo, vejamos as reacções que é possível observar aquando da oxidação ao ar a alta temperatura, das ligas de ferro-crómio:

1. Oxidação dos elementos da liga

$$Fe + O_2 \rightarrow FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3 \tag{10}$$

$$Cr + O_2 \rightarrow Cr_2O_3 \tag{11}$$

2. Reacções no estado sólido

(a) Combinação entre óxidos

$$FeO + Cr_2O_3 \rightarrow FeCr_2O_4 \tag{12}$$

$$FeCr_2O_4 + Fe_3O_4 \rightarrow Fe(Fe,Cr)_2O_4 \tag{13}$$

$$Fe_2O_3 + Cr_2O_3 \rightarrow (Fe,Cr)_2O_3 \tag{14}$$

(b) Difusão do oxigénio

$$FeO + O \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3 \tag{15}$$

$$2Fe(Fe,Cr)_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 3(Fe,Cr)_2O_3 \tag{16}$$

(c) Difusão do metal

$$\begin{aligned} &4(Fe,Cr)O_3 + (Fe,Cr) \rightarrow 3Fe(Fe,Cr)_2O_4 \\ &Fe_2O_3 + Fe \xrightarrow[Fe_3O_4]{} 3FeO \end{aligned} \tag{17}$$

$$Fe_2O_3 + Cr \xrightarrow[Fe_2O_3 \rightarrow FeO]{} 2Fe + Cr_2O_3 \tag{18}$$

Está claro que no caso da liga ser constituída por múltiplos elementos e, além disso, o meio gasoso constar de uma mistura de gases, é possível arranjar diversas classificações, as quais englobarão inúmeros tipos de reacções.

Sob o ponto de vista do corrosionista, são os sistemas em que ocorrem reacções extensas entre metais e gases activos a temperaturas elevadas, que tem mais interesse considerar, pelo que esta exposição se confinará a eles.

Este campo da metalurgia química é particularmente interessante pelo facto da actividade química de um metal nas várias atmosferas agressivas ser um factor importante na extracção, processamento e utilização do metal. A obtenção de melhores metais e ligas metálicas para usos a alta temperatura em atmosferas reactivas especiais, e de metais com propriedades físicas determinadas, têm sido um dos principais objectivos dos metalurgistas nas últimas décadas. As recentes indústrias baseadas na energia nuclear, exploração espacial e electrónica molecular apresentam muitos problemas de materiais novos.

Os cientistas espaciais pretendem materiais com elevada resistência mecânica que aguentem temperaturas acima de 2600°C em meios gasosos oxidantes em regime turbulento. Os engenheiros nucleares desejam materiais com propriedades nucleares adequadas que resistam a atmosferas aquosas e de vapor a temperaturas da ordem dos 800°C e a altas pressões durante longos anos. Outros procuram materiais que resistam a atmosferas de dióxido de carbono a 800°C, também a altas pressões durante longos anos. Há também os técnicos de corrosão cujo objectivo é proteger os automóveis, edifícios e outras estruturas metálicas contra a corrosão em atmosferas industriais e marinhas.

Os pioneiros da oxidação pensavam que o mecanismo básico das reacções metal-gás consistia numa difusão simples de iões ou átomos do metal e do oxigénio através de um filme ou película uniforme de óxido recobrindo a superfície metálica. Hoje sabe-se que o mecanismo é muitíssimo complexo. Para além da difusão, muitos outros factores determinam a natureza e extensão das reacções metal-gás. Alguns desses factores são: – a estrutura metálica, estrutura do óxido, difusão metálica, difusão do oxigénio ou do metal nos limites de grão ou à superfície, volatilidade do metal e do óxido, solução de oxigénio no metal, empolamento, fissuração, quebra em lascas, sinterização, nucleação do óxido, condutância electrónica, adesão do óxido e plasticidade do óxido.

As reacções metal-gás podem auxiliar-nos na interpretação da corrosão em fase líquida, domínio que é ainda mais complexo. Com essa ajuda, é possível identificar prontamente as zonas metálicas onde a corrosão localizada se instaura usando-se métodos electrónicos ópticos no estudo topológico da superfície do metal.

De entre estes métodos destaca-se a microscopia electrónica de varrimento (SEM), a microscopia electrónica de transmissão (TEM), a sonda electrónica de microanálise (EPMA), a espectroscopia de fotoelectrões X (XPS), a espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina (EXAFS), a espectroscopia de fotoelectrões de ultravioleta (UPS), a espectroscopia de electrões Auger (AES), a espectroscopia transformada de Fourier de I.V. (FTIR), a difracção de electrões de baixa energia (LEED), a espectroscopia de massa de iões secundários (Static SIMS), a espectroscopia de retrodifusão de Rutherford (RBS), a espectroscopia de Raman (RAMAN), a espectroscopia de raios X induzida por protões (PIXE) e a espectroscopia de perda de energia de electrões lentos (HREELS) [15-18].

2.2 Termodinâmica da oxidação

Uma das primeiras questões com que o corrosionista depara consiste no estabelecimento das condições termodinâmicas das reacções. A energia livre de formação dos óxidos, nitretos, carbonetos, sulfuretos e hidretos usa-se no solucionamento desta questão. Como é de prever, a energia livre de formação destes compostos varia muito. Consequentemente podemos recorrer às energias livres de formação para classificar as condições de formação de óxidos, sulfuretos, hidretos, etc.

Como se sabe, a energia livre de formação de um composto $\Delta G°$, fornece uma medida da afinidade química a temperatura e pressão constantes. Para precisar isto, considere-se a formação do óxido de níquel a partir do níquel e duma mole de oxigénio:

$$2Ni + O_2 = 2NiO \tag{19}$$

Designemos por $P(O_2)$ a pressão do oxigénio no equilíbrio, ou tensão de dissociação do óxido a dada temperatura. Neste caso, a constante de equilíbrio é dada por $K=1/P(O_2)$; uma vez que $\Delta G°$ e K estão ligados pela relação $\Delta G° = -RT \ln K = -4{,}575 \log K$, pode, pois escrever-se:

$$\Delta G° = 4{,}575\ T\ \log P(O_2) \tag{20}$$

Nestas equações as pressões exprimem-se em atmosferas e a variação de energia livre em calorias. Ora, a quantidade $4{,}575T \log P(O_2)$ é igual à diferença entre o potencial químico de uma mole de oxigénio combinado no estado de óxido na presença do metal que o originou, à temperatura T, e o potencial químico de uma mole de oxigénio gasoso, a 1 atmosfera e à mesma temperatura. Por conseguinte, $\Delta G°$ caracteriza o potencial químico do oxigénio no óxido e $-\Delta G°$ a afinidade padrão do metal para o oxigénio. Quanto mais negativo é o valor de $\Delta G°$, mais favorável é a formação do óxido, e mais básico é o metal.

Encontram-se na literatura numerosos dados sobre a energia livre de formação de diferentes óxidos, sulfuretos, hidretos, etc, [19-24]. Mas é mais fácil usar diagramas como o da Fig. 3 relativo aos sulfuretos [19], no qual a temperatura é colocada em abcissas e a energia livre de formação padrão por mole de enxofre é colocada em ordenadas. Cada linha do diagrama é a expressão gráfica da equação $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$, considerando $\Delta H°$ e $\Delta S°$ independentes da temperatura. A equação de $\Delta G°$ em função de T é portanto uma recta cuja ordenada na origem é o calor da reacção e que tem por declive a variação de entropia. Quando $\Delta H°$ e $\Delta S°$ variam com a temperatura, os termos introduzidos pelo calor específico compensam-se e a equação $\Delta G° = f(T)$ permanece praticamente uma recta. No entanto, quando há uma mudança de estado, esta é acompanhada por uma alteração no valor $\Delta S°$. Assim uma fusão ou volatilização do sulfureto diminui o declive da recta e uma fusão ou volatilização do metal aumenta-o.

Estes diagramas, conhecidos por diagramas de Ellingham ou de Ellingham-Richardson, apresentam um grande interesse. Por um lado, a temperatura elevada $T\ \Delta\ S°$ cresce e por conseguinte a afinidade dos metais para o oxigénio diminui com o aumento da temperatura; aumenta a tendência dos sulfuretos, óxidos, etc. a decomporem-se. A intersecção das rectas com o eixo das abcissas dá a temperatura para a qual a tensão de dissociação dos óxidos, sulfuretos, etc., é igual a uma atmosfera. Por outro lado, estes diagramas são equivalentes a conjuntos de equações com dois parâmetros. Tem-se, com efeito, $\Delta G° = A - BT$ e $\log K = C/T + D$. Estas equações são preferíveis às que, incorporando os coeficientes de todos os calores específicos, dão lugar a cálculos complicados e a uma precisão ilusória.

Quando se pretende comparar a aptidão para a oxidação de diferentes metais é possível, em primeira aproximação, recorrer aos valores $\Delta H°$ em vez de $\Delta G°$. É que as variações de $\Delta H°$ pouco diferem das de $\Delta G°$ quando se passa dum metal para o outro. Uma escala aproximada das afinidades dos metais para o oxigénio pode pois obter-se classificando os metais de acordo com os valores crescentes dos calores de formação dos seus óxidos. A facilidade de formação do óxido, por conseguinte, depende da afinidade do metal para o oxidante, da temperatura da reacção e da pressão (e actividades) do sistema metal-oxidante.

A aplicação de valores termodinâmicos no cálculo das condições de viabilidade das reacções de oxidação deve fazer-se com certas reservas. Muitas reacções envolvem (a) a formação de gases que são romovidos da zona de reacção ou (b) a formação de gases que condensam aquando do arrefecimento e são removidos da zona de reacção. Nestes casos as reacções podem verificar-se mesmo em condições termodinâmicas desfavoráveis porque o equilíbrio nunca chega a ser atingido. Um exemplo interessante do que se acaba de afirmar é a reacção que se desenrola entre o carvão e o hidrogénio nos reactores de fluxo a altas temperaturas, caso em que todos os hidrocarbonetos são instáveis.

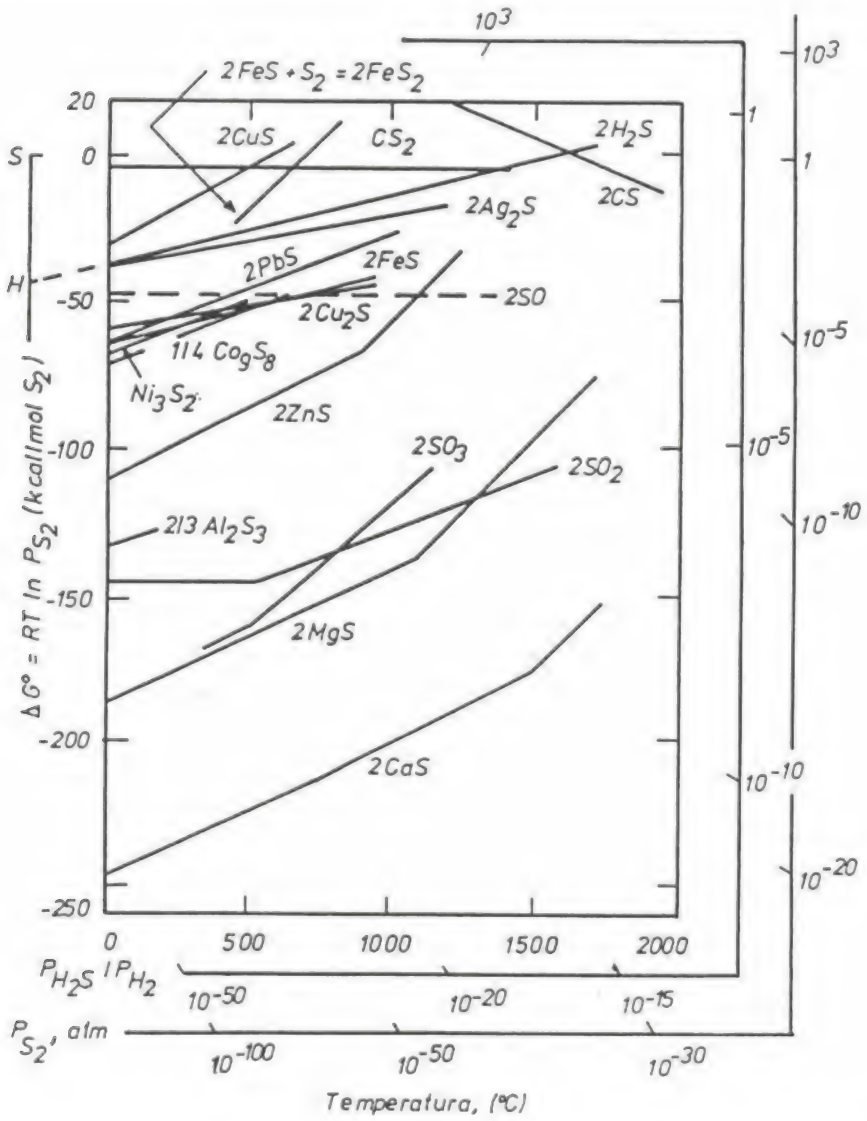


Fig. 3 Diagrama de energias livres de sulfuretos metálicos.

Apesar das limitações da termodinâmica, é um facto generalizado que, em todas as questões referentes ao ataque de metais ou ligas metálicas por um ou mais oxidantes, é costume abordar essas questões com uma análise termodinâmica tão completa quanto possível das condições necessárias para que o ataque seja viável. Evitam-se assim muitos estudos cinéticos que, além de serem complexos, se tornariam muito morosos [25].

2.3 Cinética da oxidação

Quando um material metálico é sujeito a uma atmosfera oxidante, há formação de um filme que vai ditar, de acordo com as suas características, a possibilidade do processo de oxidação prosseguir com uma velocidade que será fortemente dependente dos fenómenos de transporte através do referido filme.

Um dos principais objectivos dos estudos das reacções de oxidação é o estabelecimento de leis de velocidade empíricas e, sempre que possível, leis de velocidade teóricas baseadas nos modelos físicos explicativos da cinética das reacções. As leis de velocidade empíricas permitem extrapolar velocidades de reacções em novas condições experimentais enquanto que as leis de velocidade teóricas conduzem, em adição, ao mecanismo da reacção. O conhecimento completo do mecanismo da reacção permite o estabelecimento de predições acerca doutras reacções.

A teoria com mais aplicação às reacções sólido-gás a alta temperatura, especialmente nos casos em que as camadas de oxidação resultantes são muito espessas, é a de Wagner [26]. Wagner admite que o transporte de matéria através da camada de óxido se efectua sob a forma de iões e de electrões, pela acção dum gradiente de concentração devido a uma variação de composição do óxido entre as interfaces metal/óxido e óxido/gás, e/ou por influência dum gradiente de potencial eléctrico devido a diferenças de concentração de carga, em particular nas interfaces. Por conseguinte, segundo Wagner é a difusão da rede propriamente dita que é a etapa determinante do processo de oxidação.

Tendo em atenção os estudos acabados de citar e outros discutidos por Kofstad [27], Bénard [28], Hauffe [29], etc., é possível classificar os vários processos controlantes da velocidade das reacções de oxidação em quatro grupos principais: (i) difusão do gás da reacção ou dos produtos da reacção nos sentidos gás/superfície metálica e superfície metálica/gás, (ii) reacções nas interfaces metal/gás ou óxido/gás, (iii) processos de difusão do metal, gás ou electrões através do óxido ou na fase metálica e (iv) processos físicos. Para estes grupos principais de processos foi possível estabelecer leis de velocidade teóricas. Destas destacam-se os cinco tipos principais seguintes: – (i) linear, (ii) parabólica, (iii) cúbica, (iv) logarítmica directa e (v) logarítmica inversa (Fig. 4). Em casos extremos a cinética da reacção de oxidação pode alterar-se e passar a observar-se uma lei rectilínea. A lei logarítmica inversa, que constitui o outro caso limite, verifica-se a temperaturas baixas às quais o movimento iónico só é possível na presença de um gradiente de potencial eléctrico. Outras leis logarítmicas menos gerais interpretam-se como devidas à formação de imperfeições mecânicas nos filmes de oxidação tais como bolhas, poros e/ou fendas. Uma lei cúbica indica uma camada protectora.

As leis de formação de filmes de oxidação observadas a altas temperaturas são a linear, a parabólica e a paralinear ou parabólica mista. Contudo, diversas complicações inerentes à oxidação dos metais e ligas metálicas introduzem factores desconhecidos que resultam em desvios consideráveis das leis simples de crescimento de óxidos aplicáveis à formação de filmes coerentes.

2.3.1 Lei de crescimento linear

Se o peso W de produto de oxidação formado por unidade de superfície do metal base é directamente proporcional ao tempo de oxidação t, isto é se $W=K_l t$, então a representação gráfica de W em função de t traduz-se por uma linha recta. O crescimento linear ocorre desde que a formação dos produtos de corrosão seja determinada pela velocidade de provimento de oxidante à superfície da amostra metálica, por exemplo a baixas pressões de oxigénio. Isto significa que a disponibilidade de iões metálicos não é o factor determinante da velocidade, sendo esta efectivamente controlada pela existência de oxidante necessário à formação do filme de óxido.

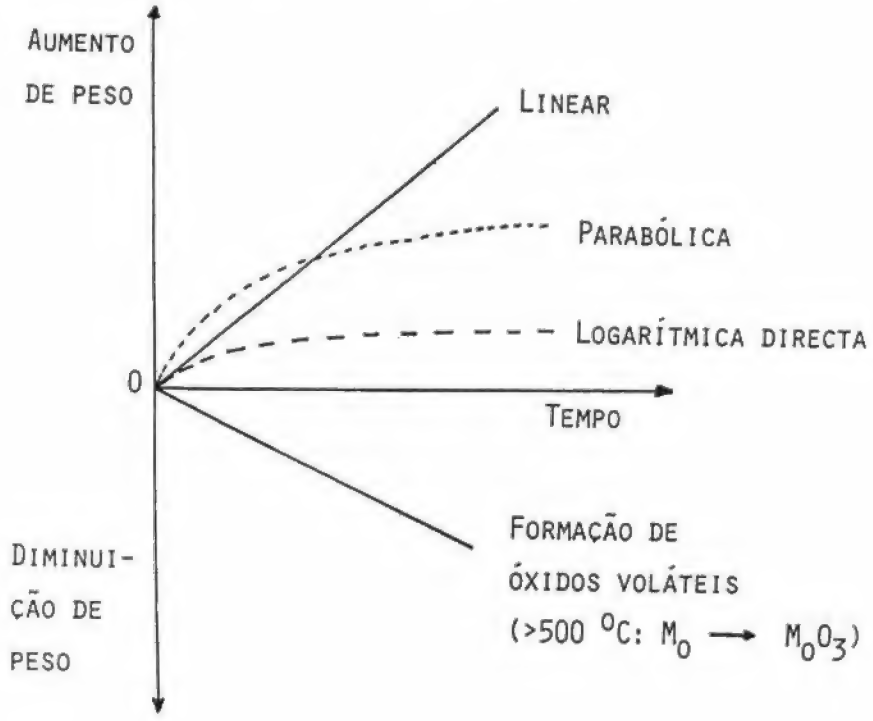


Fig. 4 Leis da velocidade de oxidação geralmente observadas.

A ionização do oxidante, a quimisorção e/ou a nucleação superficial são outros factores controlantes do crescimento linear. Hauffe e Rahmel [30] observaram que a oxidação do Ni pelo vapor de enxofre na zona de pressões 0,01-0,5 mmHg segue uma lei linear, no entanto, à pressão de 1 atmosfera a lei de crescimento é parabólica [31].

A oxidação linear pode ocorrer por outras razões. Um óxido descontínuo, com fissuras, poros, ou um cuja formação é acompanhada pela introdução de grandes tensões compressivas no óxido (originando fendas e subcamadas não aderentes e pulverulentas) pode expôr o metal continuamente ao gás atacante a altas temperaturas ou então o óxido pode romper-se ou desprender-se aos bocados (em pó) à medida que se forma. Esta rotura espontânea ocorre sempre que a espessura dum óxido sob tensão mecânica ultrapassa um certo valor crítico. A velocidade de oxidação passa então a ser controlada pela camada inicial sob tensão de espessura constante, resultando duma sucessão de velocidades parabólicas cujo valor médio justifica o comportamento linear do processo global.

2.3.2 Lei de crescimento parabólico

O crecimento de filmes de acordo com a relação $W^2 = K_p\, t + \text{const.}$ aplica-se a muitas reacções de formação e crescimento de camadas oxidantes a alta

temperatura. A difusão através da rede por via dos seus iões e electrões é o factor controlante da velocidade. Claro que no caso de camadas muito espessas o gradiente de potencial eléctrico é desprezável, apenas intervindo o gradiente de concentração, isto é, é a difusão iónica que controla a velocidade.

Uma interpretação simples da lei parabólica é a seguinte: – Comparem-se as duas situações representadas na Fig. 5. Os limites do gradiente de concentração através do óxido têm os mesmos valores em ambos os casos, de acordo com a regra das fases (que determina que a composição de um composto seja fixa desde que a temperatura, e a composição e pressão do gás circundante o sejam). Por conseguinte, o tempo necessário para um ião metálico difundir do metal para o gás no caso II será quatro vezes maior que no caso I; não só o gradiente de potencial químico se reduziu a metade do valor que tinha em I[$\Delta\mu(II)/\Delta X=\Delta\mu(I)/2\Delta X$] como o ião tem também um trajecto duplo a percorrer [espessura do filme em II (2X) é dupla da espessura do filme em I (X)] . O grande mérito desta "derivação" é que nos dá uma imagem física da lei de crescimento parabólico da difusão. Wagner [32] deduziu uma equação quantitativa da oxidação parabólica, conhecida por Equação de Wagner:

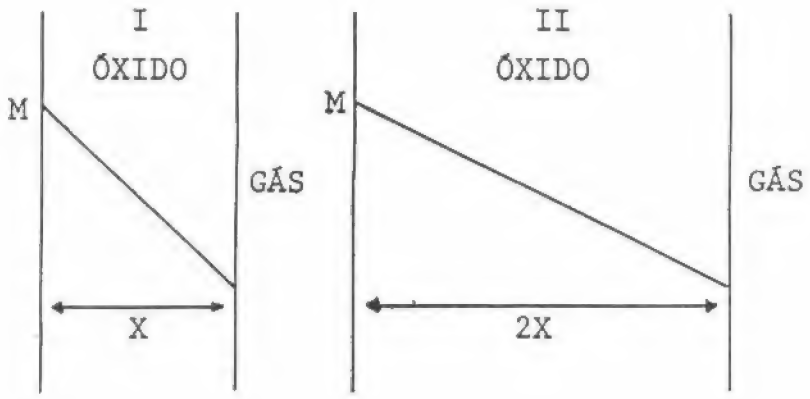


Fig. 5 Crescimento de filmes segundo a lei parabólica.

$$\frac{dM}{Adt}\int_0^X dX = \int_{\ln(MG)}^{\ln(MM)} \left(M^{z+}\right)\left(z_+ D_+^* - z_- D_-^*\right) d\ln(M) \qquad (21)$$

O termo da direita chama-se constante racional de velocidade, Kr (em equiv. gr/cm seg.), de modo que $dM/Adt = K_r/X$, onde X é a espessura de óxido instantânea (cm) no tempo t(seg) e M é o número de equivalentes de óxido formados no tempo t; (M^{z+}) é o número de moles de catiões por cm^3, z+ e z- são as cargas dos catiões e aniões do filme, D_+^* e D_-^* são as autodifusividades dos catiões e aniões, (M), (MM) e (MG) são as actividades do metal no óxido, na interface metal/óxido e na interface óxido/gás, respectivamente. Claro que X=const M, visto que M é o número de equivalentes de óxido instantâneos no tempo t. Portanto, $dM/dt = K_r A/X = const/M$, de modo que integrando vem $M^2 = const.\ t$ ou $W^2 = K_p t$ (lei de crescimento parabólico, com W em mg de óxido formado por cm^2 da área A do metal). K_p designa-se por constante de velocidade parabólica e claro que K_p=const. K_r. Pode escrever-se $K_p=2\times10^6\ dE\ K_r$, onde d é a densidade do óxido (g/cm^3), E é o peso do seu equivalente grama (g) e K_p, se exprime em mg^2/cm^4 seg. K_r pode também derivar-se em função dos números de transporte e das mobilidades dos catiões e aniões da camada de óxido, e foi calculado para diversos óxidos, sulfuretos, etc., para os quais K_p se obteve experimentalmente, verificando-se plena concordância entre os valores calculados e os teóricos.

A variação da difusividade com a concentração ou da velocidade de crescimento de camadas com a mesma espessura a temperaturas diferentes devida a modificações nos seus limites de composição não invalida a lei parabólica observada em condições particulares. Contudo, a variação da composição da fase metálica durante a oxidação (por exemplo por redução ou eliminação de um componente da liga) invalida as condições limites de validade da equação de crescimento parabólico.

2.4 Mecanismos da oxidação

O estudo cinético das reacções metal-gás é uma forma prática de avaliar a reactividade química dos metais. Por seu lado, o estabelecimento das leis de velocidade teóricas conduzem, em princípio, ao mecanismo das reacções.

As três teorias principais interpretativas da oxidação dos metais são as de Cabrera e Mott [33], Wagner [26] e Gulbransen [34]. Cabrera e Mott sugerem que o factor controlante do crescimento de filmes delgados é a existência de um campo eléctrico poderoso (cerca de 10^7 volt/cm) através do filme. Outros factores tais como a quimisorção [35], a transferência de electrões na interface [36] e a difusão associada à formação de cavidades [37] foram aventados. Kubaschewski [38] sugere que o modelo de Evans [37] é o que mais provavelmente se aplica a filmes delgados.

Os estudos da estrutura cristalina dos metais feitos antes, durante e depois das reacções são um auxiliar poderoso na descrição e classificação das reacções de oxidação. Os pioneiros destes estudos bem como dos de difracção electrónica pensavam que essa ferramenta por si só era suficiente para a compreensão dos processos corrosivos. Hoje sabe-se que a análise completa da estrutura cristalina de um metal e dos seus filmes superficiais é apenas uma parte, embora importante, dum problema extremamente complexo.

Para a elucidação dos mecanismos da oxidação, muitos mais aspectos convém considerar, para além dos fenómenos de estrutura cristalina associados aos processos de oxidação. Em particular, os seguintes parâmetros devem ser tidos em consideração [25]:

1. Função de trabalho electrónico no metal
2. Energia de remoção dos átomos metálicos
3. Solubilidade do oxigénio, enxofre ou hidrogénio no metal
4. Volatilidade do óxido e metal
5. Temperaturas de fusão do óxido e metal
6. Formação de óxidos múltiplos
7. Transformação da estrutura cristalina do óxido e metal
8. Coeficiente de expansão do óxido relativamente ao metal
9. Condução iónica e electrónica dos óxidos.

A condução iónica e electrónica dos óxidos é uma propriedade que desempenha um papel crucial nos processos de oxidação. Os óxidos metálicos (sulfuretos etc.) são usualmente cristais iónicos imperfeitos, pois caso fossem perfeitos funcionariam como isolantes eléctricos impedindo o crescimento dos filmes de oxidação, logo após o seu aparecimento na superfície dos metais. Esse crescimento, característico das reacções sólido-gás a alta temperatura, ocorre, por conseguinte devido à natureza defeituosa desses filmes e à consequente difusão que se verifica através deles. O estudo dos defeitos ou imperfeições pontuais das redes cristalinas foi iniciado cerca de 1930 por Schöttky, Wagner, Jost e Frenkel. Estes cientistas fizeram um

estudo geral do estado cristalino. Segundo eles, existe num cristal qualquer, em equilíbrio termodinâmico, um certo número de lugares da rede vazios a que chamaremos lacunas ou, por outras palavras, um certo número de pontos da rede em que o átomo ou ião correspondente está ausente. Schöttky e Frenkel interpretaram sobretudo a estrutura defeituosa dos compostos iónicos estequiométricos (ex. NaCl, CaF_2, AgBr e $PbCl_2$) [39], enquanto que Wagner estudou a não-estequiometria dos semicondutores. Dentro do tema que estamos a tratar interessa especialmente abordar o caso dos óxidos não estequiométricos e dos seus defeitos, assim como as consequências destes no processo de difusão, pelo que lhe dedicaremos a subsecção seguinte.

2.4.1. Condução nos compostos não estequiométricos

O mecanismo da condução nos compostos não estequiométricos é um caso de estudo particularmente interessante para compreender a condução nos óxidos a altas temperaturas, porque a alta temperatura, poucos óxidos são estequiométricos. A não estequiometria é de facto um dos mecanismos pelo qual aparece a semiconductividade. À não estequiometria aparecem associados defeitos pontuais, logo este fenómeno aumenta simultaneamente as conductividades electrónica e iónica [40, 41].

Os desvios à estequiometria são em geral pequenos, no entanto é difícil controlá-los mesmo fabricando os óxidos com a máxima precaução.

De acordo com o modelo de Wagner dos semicondutores não estequiométricos temos quatro tipos de compostos: – Compostos com excesso de metal (ZnO), com déficit de anião (Fe_2O_3, ZrO_2), com déficit de metal (NiO, Cu_2O, FeO, NiS, CoO, CrS), com excesso de anião, e compostos anfóteros que serão dum tipo ou doutro conforme a atmosfera que os envolve e a sua pressão (FeO, Co_9S_8).

Dos compostos com excesso de metal o caso mais estudado é o do ZnO. O modelo proposto para este óxido é o da existência de átomos de zinco ocupando posições intersticiais e, claro, dum número equivalente de electrões em excesso, θ (designados por "electrões de condução").

A conductividade do ZnO aumenta quando a amostra é posta em contacto com o vapor de Zn a altas temperaturas e a sua cor evolui o que permite deduzir que de facto a conductividade é devida a um excesso de metal. Os átomos de zinco introduzem níveis de energia suplementares na banda proibida e comportam-se como centros doadores de electrões, pois permitem a passagem de electrões desses níveis para a banda de condução (Fig. 6).

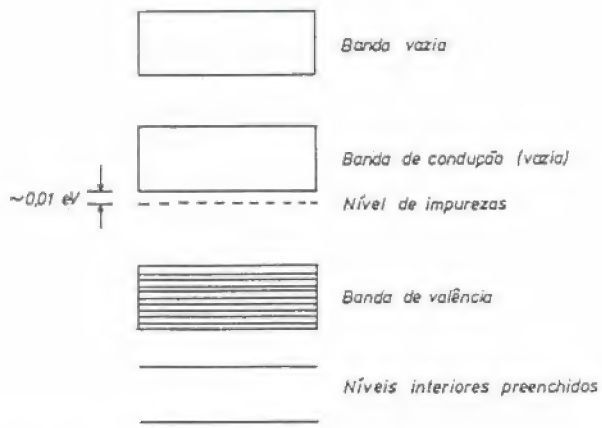


Fig. 6 Diagrama de bandas de energia para um semicondutor extrínseco do tipo n.

Podem admitir-se os dois processos seguintes de dissociação do óxido de zinco (Fig. 7):

$$ZnO \Leftrightarrow Zn0^{\bullet} + \theta + \frac{1}{2}O_2 \tag{22}$$

$$ZnO \Leftrightarrow Zn0^{\bullet\bullet} + 2\theta + \frac{1}{2}O_2 \tag{23}$$

$ZnO^{\bullet}$ indica um sítio intersticial com uma carga positiva de excesso. Segue-se então de acordo com a lei de acção de massa aplicada à rede defeituosa suposta em equilíbrio:

$$(Zn0^{\bullet})(\theta) = KP(O_2)^{-1/2} ou (Zn0^{\bullet\bullet})(\theta)^2 = K' \; P(O_2)^{-1/2} \tag{24}$$

Uma vez que $(ZnO^{\bullet})=(\theta)$ e $2(ZnO^{\bullet\bullet})=(\theta)$, tem-se

$$(\theta) = const \; P(O_2)^{-1/4} ou (\theta) = const \; P(O_2)^{-1/6} \tag{25}$$

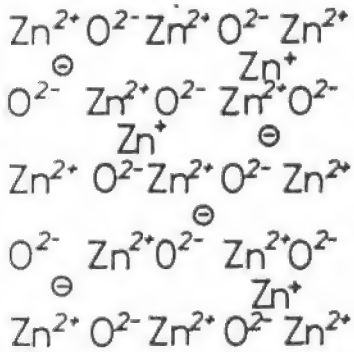


Fig. 7 Representação ideal da rede de ZnO puro.

A conductividade é proporcional à concentração em electrões de condução e verificou-se efectivamente para temperaturas entre 500 e 700°C que a condutividade eléctrica de amostras de ZnO sinterizado se situa entre K $P(O_2)^{-1/3,6}$ e K $P(O_2)^{-1/5}$. Portanto, os compostos com excesso de catiões comportam-se como condutores do tipo n, e isto verifica-se de facto pelo sinal do coeficiente de efeito de Hall.

O exemplo mais clássico de compostos com déficit de metal é constituído pelo Cu_2O. As análises químicas das amostras de Cu_2O mostram que estes óxidos contêm menos metal que o que deviam conter de acordo com a sua proporção estequiométrica. Wagner também observou que a sua conductibilidade aumenta com a pressão de oxigénio assumindo valores proporcionais a $P(O_2)^{1/n}$ com $6,3<n<7$. Explicam-se estes resultados admitindo o seguinte modelo: – A rede de Cu_2O contém lacunas catiónicas e a electroneutralidade é assegurada pela formação de catiões de valência mais elevada, por exemplo Cu^{2+}. A rede do Cu_2O representa-se esquematicamente na Fig. 8. Por cada lacuna de Cu+ cria-se uma lacuna electrónica ou portador de carga positiva ⊕ e a semiconductividade resultaria do movimento do portador criado pela lacuna para outro ião e, assim, sucessivamente. O Cu_2O é portanto um semicondutor do tipo p, e isto verifica-se experimentalmente pelo sinal do coeficiente de Hall que é positivo. Examinando agora as interacções do Cu_2O com a atmosfera de O_2 explicam-se os resultados obtidos dizendo que o oxigénio adsorvido à superfície de Cu reage com os electrões e os iões Cu+ para formar novas camadas de óxido, assim criando novos

defeitos que migram para o interior da rede de óxido. Estes fenómenos podem representar-se pela equação:

$$4Cu^{+} + 4e^{-} + O_2 \Leftrightarrow 4Cu + 2Cu_2O + 4Cu\square' + 4\oplus \qquad (26)$$

ou mais simplesmente

$$1/2O_2 \Leftrightarrow Cu_2O + 2Cu\square' + 2\oplus \qquad (27)$$

$Cu\square'$ indica uma lacuna catiónica com uma carga negativa de excesso, e $\oplus$ representa uma lacuna electrónica. Pode então escrever-se:

$$(Cu\square')^2(\oplus)^2 = KP(O_2)^{1/2} ou (Cu\square') = (\oplus) = K'P(O_2)^{1/8} \qquad (28)$$

Uma vez que a conductividade eléctrica é proporcional à concentração em lacunas electrónicas, ($\oplus$), deveria ser proporcional à potência 1/8 de $P(O_2)$. A concordância com a experiência é satisfatória, tendo em conta as aproximações feitas.

Cu^{+} Cu^{+} $\square$ Cu^{+} Cu^{+}

O^{2-} O^{2-} O^{2-} O^{2-} O^{2-}

Cu^{+} Cu^{2+} Cu^{+} $\square$ Cu^{+}

O^{2-} O^{2-} O^{2-} O^{2-} O^{2-}

Cu^{+} Cu^{+} Cu^{2+} Cu^{+} Cu^{+}

Fig. 8 Representação ideal da rede de Cu_2O puro.

A observação das variações da condutibilidade dos óxidos, sulfuretos, etc., quando se lhes adicionam catiões de valências mais ou menos elevadas permite obter informações importantes acerca da estrutura interna dos compostos não estequiométricos. Assim, a adição de Li^{+} ao NiO diminui a sua velocidade de oxidação, enquanto que a adição de Cr^{3+} a aumenta. De facto, a introdução de iões Li^{+} na rede de NiO implica a passagem de iões Ni^{2+} a iões Ni^{3+}, ou por outras palavras, aumenta a concentração de portadores de carga positivos e dá-se a correspondente diminuição da concentração de lacunas (Fig. 9).

Ni^{2+}	O^{2-}	Li^{+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}		Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}		O^{2-}	$\square$	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}
Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Li^{+}	O^{2-}		Ni^{2+}	O^{2-}	Cr^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Li^{+}	O^{2-}	$\square$	O^{2-}	Ni^{3+}		O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Cr^{3+}
Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}	Ni^{3+}	O^{2-}		Ni^{2+}	O^{2-}	$\square$	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}		O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Cr^{3+}	O^{2-}	Ni^{2+}

Fig. 9 Representação ideal das redes de $NiO\text{-}Li_2O$ e $NiO\text{-}Cr_2O_3$.

O equilíbrio iónico que se instaura esquematiza-se da seguinte maneira:

$$2Ni^{2+} \Leftrightarrow Ni^{3+} + Li^{+} \qquad (29)$$

ou aplicando a teoria dos defeitos de Wagner

$$Li_2O + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow 2Li\bullet' Ni + 2\oplus + 2NiO \tag{30}$$

$$Li_2O + Ni\square'' \Leftrightarrow 2Li\bullet' Ni + NiO \tag{31}$$

$Li\bullet' Ni$ indica a substituição dum ião Ni^{2+} por um ião Li^{+} dotado de uma carga de excesso, -1.

A introdução de Cr^{3+} na rede de NiO pode operar-se de acordo com os seguintes equilíbrios iónicos:

$$3Ni^{2+} \Leftrightarrow 2Ni^{3+} + Ni\square'' \tag{32}$$

$$Ni^{3+} \Leftrightarrow Cr^{3+} \tag{33}$$

ou usando a teoria de Wagner

$$2\oplus + Cr_2O_3 \Leftrightarrow 2Cr\bullet^{\bullet} Ni + 2NiO + 1/2O_2 \tag{34}$$

$$Cr_2O_3 \Leftrightarrow 2Cr\bullet^{\bullet} Ni + Ni\square'' + 3NiO \tag{35}$$

$Cr\bullet^{\bullet}Ni$ indica a substituição dum ião Ni^{2+} por um ião Cr^{3+} dotado de uma carga de excesso, +1.

De acordo com as equações acima vê-se que a introdução de Li_2O no NiO aumenta grandemente a condutividade de NiO, enquanto que a adição de Cr_2O_3 a diminui muito. Uma pequena percentagem de crómio, até cerca de 6 at %, aumenta a velocidade de oxidação do Ni a temperaturas entre 900 e 1100°C, mas a concentrações superiores os efeitos resultantes da adição de Cr ao Ni podem ser benéficos ou nocivos [42].

O Cr_2O_3 é também um óxido com déficit de metal e a adição de Ni devia, pelas razões expostas acima, diminuir a velocidade de oxidação do crómio. Acontece porém que o Cr é um metal muito mais básico que o Ni, isto é, tem uma afinidade para o oxigénio muito maior e consequentemente a diminuição da velocidade só se verifica para concentrações de Ni superiores a 18 at %. A acção antagónica destes dois efeitos, de difusividade e afinidade pelo oxigénio, na velocidade de oxidação, é predita pela equação de Wagner, já aqui referida.

2.5 Efeitos benéficos e nocivos nos sistemas metal-gás

Duma maneira geral as reacções de oxidação podem classificar-se em três grandes grupos: – (1) o daqueles em que um dos produtos da reacção é um gás que se formou durante a reacção, (2) o daqueles em que um dos reagentes é um gás que é removido do meio gasoso corrosivo e (3) o daqueles em que a reacção conduz à substituição dum gás por um novo gás.

No caso dum metal que contém enxofre, carbono, oxigénio, azoto e hidrogénio, como compostos ou em solução sólida, podemos considerar as seguintes reacções:

1. Reacções em que se formam gases, incluindo (a) a desagaseificação do metal; (b) a decomposição dos óxidos metálicos, hidretos, nitretos e sulfuretos, (c) a descarburação pelos óxidos superficiais formando-se monóxido de carbono; e (d) a vaporização do metal ou óxidos metálicos.
2. Reacções consumidoras de gás, incluindo (a) a oxidação pelo oxigénio, dióxido de carbono, e vapor de água, (v) a nitretação; (c) a hidretação, e (d) a sulfuretação.

3. Reacções de permuta gasosa, incluindo (a) a oxidação pelo vapor de água formando-se um óxido metálico e hidrogénio, (b) a oxidação pelo dióxido de carbono formando-se um óxido metálico e monóxido de carbono, (c) a oxidação pelo gás sulfídrico formando-se um sulfureto metálico e hidrogénio, e (d) reacções do carbono existente na fase metálica com o hidrogénio resultando metano.

Vê-se, por conseguinte, que as reacções de oxidação podem alterar muito o meio gasoso onde ocorrem. Este facto usa-se em muitos processos tecnológicos, tais como os que se verificam nos extractores, bombas de vácuo e fornos de atmosfera controlada.

As reacções de oxidação podem ter efeitos benéficos ou nocivos no metal. A oxidação interna pode aumentar a resistência mecânica de um metal ou liga metálica. As reacções metal-gás podem originar o aparecimento de camadas superficiais com propriedades especiais. Seguidamente sumarizam-se alguns dos efeitos das reacções de oxidação nos metais:

1. Volatiliza-se o metal; há perda de metal.
2. Volatiliza-se o óxido; há perda de metal.
3. O oxigénio, hidrogénio, enxofre ou carbono dissolvem-se no metal; mudam as propriedades químicas e mecânicas do metal.
4. Oxidação interna; mudam as propriedades mecânicas e químicas.
5. Altera-se a composição das ligas por oxidação selectiva; mudam as propriedades mecânicas.
6. Perde-se carbono ou enxofre por reacções superficiais com o oxigénio; mudam as propriedades mecânicas.
7. Oxidação selectiva nos limites de grão; mudam as propriedades mecânicas.
8. Oxidação localizada originando o aparecimento de sulcos e picadas na fase metálica, há perda das propriedades mecânicas do metal.

A terminar, chama-se a atenção para o facto do fenómeno da oxidação interna duma liga metálica, acima referido, se verificar unicamente quando o elemento de adição tem uma afinidade para o oxigénio muito elevada e superior à do elemento base dessa liga. Trata-se portanto duma oxidação selectiva do elemento de adição.

3. CORROSÃO EM MEIOS FUNDIDOS

3.1 Sais fundidos

A presença de substâncias fundidas em muitos processos industriais a altas temperaturas, bem como as suas inúmeras aplicações práticas, são assuntos profusamente ilustrados na literatura [43-45]. A corrosão constitui um problema relevante em todos estes sistemas.

Não se pretende nesta exposição rever os estudos que se têm feito sobre corrosão em meios fundidos, mas antes sublinhar as características especiais desta forma de corrosão, a gama de possíveis processos de corrosão, a relação entre as propriedades de oxidação-redução e ácido-base dos meios, e a cinética e mecanismos dos processos intervenientes. É-se também obrigado, dadas as limitações de espaço, a abranger apenas os sais fundidos, muito relevantes em termos industriais, convindo no entanto frisar que outras substâncias fundidas têm vindo a suscitar cada vez mais interesse [46, 47]. No caso dos metais fundidos, por exemplo, a dissolução física desses metais nos materiais metálicos bem como a formação de com-

postos intermetálicos são assuntos com interesse académico e grande impacto tecnológico.

Os sais fundidos mais comuns são os líquidos iónicos simples como os halogenetos e cianetos; os líquidos oxianiónicos simples como os nitratos, sulfatos e carbonatos, e os líquidos oxianiónicos poliméricos complexos como os fosfatos, boratos e silicatos. Na **Tabela 1** indica-se as temperaturas de fusão de alguns sais simples e na **Tabela 2** indica-se a composição e temperatura de fusão de algumas misturas eutécticas. A maioria destes sistemas originam líquidos fundidos que consistem essencialmente de iões. Destes líquidos, os sais dos metais alcalinos são os que possuem maior estabilidade electroactiva. As propriedades físicas de numerosos sais fundidos encontram-se tabeladas por Janz e colaboradores [24, 48].

Tabela 1 Temperaturas de fusão de sais fundidos típicos

Sal	Temp. Fusão °C	Sal	Temp. Fusão °C
$NaOH$	318	$LiCl$	613
KNO_3	334	$NaCl$	801
Li_2SO_4	857	NaF	998
K_2SO_4	1076	KF	880
NH_4HSO_4	145	Na_2CO_3	858

Tabela 2 Temperaturas de fusão e composições de misturas eutécticas fundidas

Mistura A-B-C	Mole % A	Mole % B	Temp. Fusão °C
$NaNO_3$,KNO_3	50	50	220
Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3	43,5	31,5	397
$LiCl$, KCl	59,5	40,5	352
Na_2SO_4, K_2SO_4	80	20	830
Li_2SO_4, K_2SO_4	71,6	28,4	535
$NaHSO_4$, $KHSO_4$	53,5	46,5	125
LiF, NaF, KF	46,5	11,5	454
*$NaCl$, KCl	50	50	670

* Não corresponde à composição eutéctica

3.2 Caracterização da corrosão em sais fundidos

Embora seja um ponto assente que a corrosão dos metais em sais fundidos é um processo electroquímico [49], o seu comportamento e mecanismos difere, pelo menos em alguns aspectos, do que se conhece e aceita no caso da corrosão em meios aquosos. Sob o ponto de vista do corrosionista, a maior diferença reside no papel secundário do protão. O oxigénio (O^{2-}) e espécies afins (O_2^-, O_2^{2-}, etc.) desempenham aqui um papel primordial, como sucede com o hidrogénio em meios aquosos. A função pO^{2-} em sais fundidos é análoga ao pH em solventes protónicos. Em geral, os processos de corrosão em sais fundidos ocorrem a temperaturas elevadas, de modo que a maioria das reacções químicas e electroquímicas intervenientes são rápidas. Além disso, o bloqueamento das reacções de corrosão pela acumulação de produtos nas superfícies reactivas, que desempenha uma considerável acção inibidora da corrosão nos meios aquosos, tem uma acção secundária no caso dos sais fundidos em virtude destes funcionarem como óptimos solventes.

3.2.1 Acção ácido-base

Lux [50] e Flood e colaboradores [51] definiram o carácter ácido-base de um sal fundido de acordo com a relação:

$$Base \Leftrightarrow Ácido + O^{2-} \quad (36)$$

A espécie O^{2-} é um constituinte de todas as misturas fundidas oxianiónicas e das que, embora não-oxianiónicas, contêm contaminantes aquosos. Esta relação permite definir a basicidade em termos da função pO^{2-}, tal que:

$$pO^{2-} = -\log(O^{2-}) \quad (37)$$

Um valor elevado de pO^{2-} evidencia uma mistura ácida (e corrosiva para os metais) e um valor baixo de pO^{2-} evidencia uma mistura básica. Claro que o valor numérico de pO^{2-} depende das unidades de concentração usadas (correctamente dever-se-iam usar actividades e não concentrações).

A fim de avaliar o carácter ácido-básico duma determinada mistura fundida, pode recorrer-se a um eléctrodo de oxigénio [52, 53]. Se a reacção de eléctrodo se processa de acordo com a equação:

$$O_2 + 4e^- \Leftrightarrow 2O^{2-} \quad (38)$$

o potencial do eléctrodo de oxigénio deve variar de acordo com a equação de Nernst:

$$E_{O_2/O^{2-}} = E^{\circ}_{O_2/O^{2-}} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P(O_2)}{(O^{2-})^2} \quad (39)$$

cujos símbolos têm o significado usual. Diversos estudos mostraram que o oxigénio e os oxigeniões interactuam:

$$\frac{1}{2}O_2 + O^{2-} \Leftrightarrow O_2^{2-} \ (em\ Na_2SO_4,\ a\ 900°C) \quad (40)$$

$$\frac{3}{2}O_2 + O^{2-} \Leftrightarrow 2O_3^{-} \ (em\ NaNO_3 - KNO_3,\ a\ 220°C) \quad (41)$$

de modo que a interpretação das titulações potenciométricas em termos de constantes de estabilidade pode ser questionável [53].

3.2.2 Tipos de processos de corrosão

Os processos de corrosão estendem-se por uma gama que vai da franca dissolução dos metais nos seus próprios sais até à degradação imperceptível dos metais nobres nos sais fundidos dos metais alcalinos. Trata-se de reacções de oxidação-redução que dependem, entre outros parâmetros, do carácter ácido-base e do domínio de electroactividade dos meios fundidos. De facto, uma vez que é ponto assente que a corrosão metálica em sais fundidos é de natureza electroquímica, então está claro que se pode desdobrar o processo corrosivo em duas reacções de eléctrodo, a reacção parcial anódica de dissolução do metal e a reacção parcial catódica de redução de um agente oxidante constituinte do meio fundido. A termodinâmica electroquímica também constitui para estes sistemas uma ferramenta mais realista, uma vez que muitos processos são rápidos.

As espécies oxidantes, aceitadoras de electrões aquando da corrosão, são óbvias quando existem impurezas como o oxigénio ou iões de metais mais nobres na mistura fundida. As tensões redox elevadas que por vezes se atingem nestas misturas são importantes nos casos da corrosão de metais nobres e de metais nas soluções dos seus próprios sais [54].

Nas misturas oxianiónicas, o anião é susceptível de actuar como aceitador de electrões. Os processos catódicos nestas misturas são muito complexos, pelo que têm suscitado inúmeros estudos. O oxianião pode reduzir-se catodicamente ou reduzir-se quimicamente após prédeposição do metal alcalino,

isto quando a reacção de redução directa está fortemente polarizada [55]. A carga iónica e a carga total à superfície do eléctrodo desempenham uma parte importante na determinação da cinética do processo. As reacções anódica e catódica do oxianião podem representar-se formalmente como a oxidação do constituinte básico (óxido) e a redução do constituinte ácido resultantes da dissociação ácido-base do anião. Assim:

$$\begin{array}{l} SO_4^{2-} \Leftrightarrow SO_3 + O^{2-} \\ \quad\downarrow +8e^- \quad \downarrow -2e^- \rightarrow \\ \quad S^{2-} + 3O^{2-} \quad \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \end{array} \tag{42}$$

que corresponde às reacções globais

$$SO_4^{2-} + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4O^{2-} \tag{43}$$

$$SO_4^{2-} \rightarrow SO_3 + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \tag{44}$$

ou

$$\begin{array}{l} CO_4^{2-} \Leftrightarrow CO_2 + O^{2-} \\ \quad\downarrow +2e^- \quad \downarrow -2e^- \\ \quad CO + O^{2-} \quad \frac{1}{2}O_2 \end{array} \tag{45}$$

que corresponde às reacções globais

$$CO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow CO + 2O^{2-} \tag{46}$$

$$CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \tag{47}$$

Esta representação mostra que a acididade de uma mistura fundida diminui quando a concentração oxigeniónica aumenta. Nestas condições é maior o número de metais que se podem comportar como imunes na referida mistura e este efeito é tanto mais benéfico quanto é certo que com o aumento da basicidade também o potencial do eléctrodo de oxigénio se torna mais negativo.

As reacções de corrosão e os processos catódicos nos sulfatos, nitratos, carbonatos, etc., têm sido muito investigados [46,55,56].

No caso dos sulfatos, mostrou-se que a sua redução origina enxofre [57] ou sulfuretos [55], SO_2 [57] e óxidos [55-58] enquanto que a sua oxidação deu SO_3 ou SO_2 [55] e O_2 [55-58]. O Ni, o Co e o Fe corroem-se em Na_2SO_4 fundido, sendo o Ni o mais resistente [58-60]. As ligas metálicas ricas em Cr formam películas superficiais em presença de sulfatos fundidos [60] as quais por vezes são protectoras. Pensa-se que o agente corrosivo nestes sistemas é o SO_3 e que a acididade dos iões metálicos ou, por outras palavras, a sua afinidade para o oxigenião e para o sulfureto versus sulfato conduz à produção de SO_3 e à corrosão metálica. Uma questão que continua por resolver é a que se prende com a presumível formação e estabilidade de peróxidos e superóxidos, como estudos do eléctrodo de oxigénio nestes meios fazem admitir.

A precipitação dos produtos de corrosão é também um factor crítico na determinação da extensão das reacções de corrosão havendo falta de dados sobre as solubilidades de óxidos, sulfuretos e outros produtos de corrosão em meios fundidos [61].

3.2.3 Mecanismos de corrosão

Embora a corrosão nas misturas oxianiónicas envolva normalmente o constituinte ácido do anião, pode acontecer que o aceitador de electrões seja o oxigénio o qual pode dissolver-se catodicamente sobre a superfície do metal em degradação. O potencial de eléctrodo correspondente a este processo depende, pelo menos parcialmente, da actividade dos oxigeniões na mistura fundida. Se a solubilidade do gás é elevada e a actividade oxigeniónica é baixa, o potencial redox da mistura é muito positivo o que justifica a corrosão de grande número de metais nessa mistura. Em geral, a solubilidade do oxigénio nos sais fundidos é reduzida, de forma que este tipo de corrosão confina-se aos limites das três fases metal/óxido/sal fundido onde a área electroactiva é restrita e consequentemente é acompanhada pelo aparecimento de elevadas sobretensões que limitam a velocidade do processo corrosivo. O oxigénio dissolvido também pode ocasionar a corrosão do metal no estado sólido. Esta será reduzida, excepto se a película de óxido é frágil ou apresenta roturas.

Em presença de óxidos aceitadores de oxigeniões, os electrólitos fundidos tornam-se mais ácidos via reacções do tipo [61]:

$$V_2O_5 + O^{2-} \Leftrightarrow 2VO_3^- \tag{48}$$

$$MoO_3 + O^{2-} \Leftrightarrow MoO_4^{2-} \tag{49}$$

e estas alterações podem ser suficientes para justificarem a dissolução de películas de passivação. O V_2O_5 ocorre nos produtos de combustão dos combustíveis fósseis e forma com o Na_2SO_4, uma mistura eutéctica de baixo ponto de fusão. A contaminação do Na_2SO_4 pelo MoO_3 ocorre durante a oxidação a quente de ligas/revestimentos que contêm Mo [42].

A corrosão sulfato-vanádica tem sido muito estudada, particularmente no que respeita à sua acção nefasta nos tubos das caldeiras e outro equipamento de altas temperaturas [64]. Um aspecto que convém aqui frisar, que não tem correspondente em meio aquoso, diz respeito ao efeito autocatalítico invulgar causado pelas adições de V_2O_5 (WO_3, MoO_3, etc.) aos banhos de Na_2SO_4. Quer a velocidade de corrosão, quer a corrente limite do processo parcial catódico de corrosão aumentam enormemente com o teor de V_2O_5 e isto não se justifica apenas por uma acidificação da mistura [65]. A explicação mais razoável para este comportamento reside na modificação da natureza da conductividade dos meios: esta deixa de ser puramente iónica, como no caso do Na_2SO_4 puro, e passa a ser composta por uma componente electrónica tanto mais importante quanto maior a concentração do agente agressivo (V_2O_5). Consequentemente, a redução catódica da espécie oxidante não se localiza apenas na interfase metal/electrólito fundido, mas pode ocorrer em qualquer ponto do electrólito, a reacção de eléctrodo torna-se numa "reacção de volume". Além disso, a iniciação da redução não implica a dissolução do oxigénio no electrólito e sua difusão para a interfase metal/electrólito; de facto, neste caso, o oxigénio pode reduzir-se à superfície do electrólito.

Nos sulfatos fundidos que contêm cloretiões, a rotura dos filmes de oxidação processa-se, normalmente, mais depressa. Como factores contributórios para isto, pode citar-se a substituição de O^{2-} pelo Cl^- na superfície, a formação de complexos no banho fundido e a produção de misturas de baixo ponto de fusão, entre outros [58-65].

Convém ainda citar que dada a elevada reactividade destes sistemas, os materiais das paredes, eléctrodos, etc., que os contactam podem também intervir nos processos originando outros mecanismos de corrosão para além dos que se acabam de enumerar nesta secção [66]. Ainda neste contexto e

com consequências semelhantes, convém não descurar os efeitos da remoção contínua de produtos dos sistemas metal/meio fundido, por exemplo por volatilização no caso dos óxidos, hidróxidos e cloretos alcalinos [67].

3.3 Diagramas de corrosão

Pourbaix foi o pioneiro do estabelecimento de diagramas de equilíbrio termodinâmico com aplicação à corrosão de metais em soluções aquosas [68] e este tipo de tratamento foi depois estendido à química dos sais fundidos por Littlewood [69]. Nos diagramas, as energias livres de formação de Gibbs exprimem-se em termos de potenciais de equilíbrio, os quais são representados em função do pO^{2-} do electrólito fundido. Na Fig. 10 está representado o diagrama $E\text{-}pO^{2-}$ para o sistema Fe/Na_2SO_4 a 900°C [70].

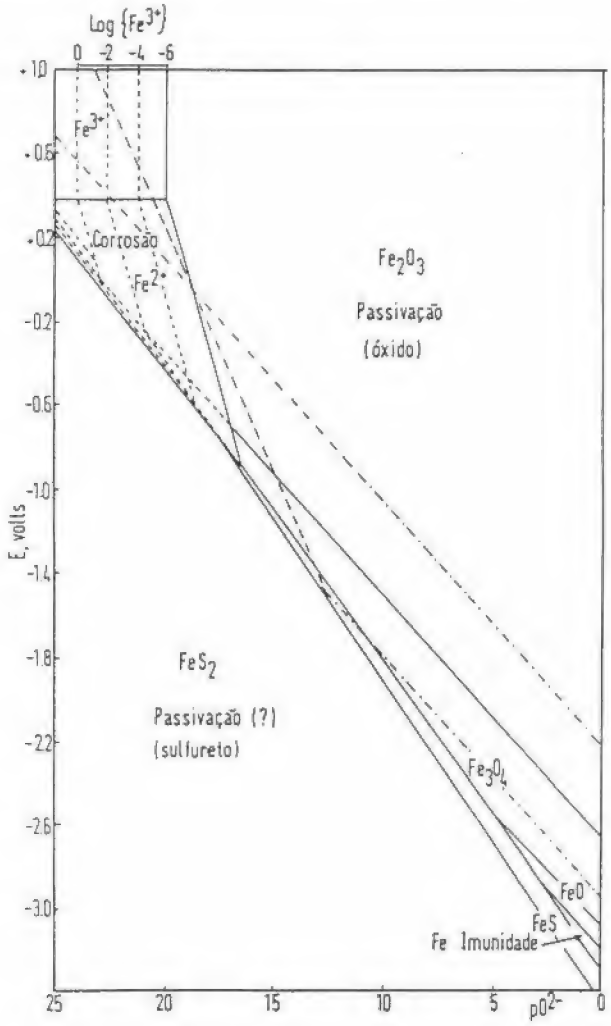


Fig. 10 Diagrama $E\text{-}pO^{2-}$ do sistema Fe/Na_2SO_4 a 900°C.

O diagrama está dividido em três domínios que representam as condições de imunidade, formação de filmes e corrosão do Fe. A região de formação de sulfuretos não corresponde necessariamente à passivação e o limite entre a corrosão e a imunidade é escolhido arbitrariamente para actividades das espécies solúveis iguais a 10^{-6} ião g l^{-1}.

Na literatura encontram-se inúmeras referências à construção de diagramas de corrosão em sais fundidos, usando o método de Pourbaix [71]. Uma

publicação de Sequeira e Águas da Silva discute parte desta informação com algum pormenor [72].

O uso destes diagramas deve fazer-se com cautela, particularmente no caso dos sais oxianiónicos. Uma vez que os processos catódicos nestes sistemas ainda não estão devidamente esclarecidos, a escolha de dados termodinâmicos apropriados é difícil e, por conseguinte, há incertezas no estabelecimento dos limites de electroactividade e dos potenciais redox dos electrólitos. Em muitos sistemas, o potencial redox depende da interacção de diversas reacções de oxi-redução. Neste caso, se este potencial é determinável com um eléctrodo inerte, então é possível estimar até que ponto podem ocorrer as reacções de corrosão.

3.4 Aspectos cinéticos da corrosão

A velocidade de electrodegradação (corrosão) de um metal pode exprimir-se em termos da corrente de corrosão, i_{corr}:

$$\frac{1}{\alpha_a}\ln\frac{i_{corr}}{i_{o,a}}+\frac{1}{\alpha_c}\ln\frac{i_{corr}}{i_{o,c}}=\frac{FE}{RT} \qquad (50)$$

em que α_a e α_c são os coeficientes de transferência de carga anódico e catódico, $i_{o,a}$ e $i_{o,c}$ são as densidades de corrente de troca dos processos anódico e catódico e E é a diferença entre os potenciais de equilíbrio dos processos parciais de electrodegradação ($E=E_c$ - Ea). O potencial de electrodegradação E_{corr}, pode exprimir-se aproximadamente por:

$$E_{corr}=\frac{RT}{(\alpha_a+\alpha_c)F}\ln\frac{i_{o,c}}{i_{o,a}}+\frac{\alpha_a}{\alpha_a+\alpha_c}E_a+\frac{\alpha_c}{\alpha_a+\alpha_c}E_c \qquad (51)$$

Se uma das densidades de corrente de troca excede largamente a outra, então E_{corr} aproxima-se do potencial de equilíbrio do processo rápido [39].

Por conseguinte, potencial e corrente de corrosão são essencialmente determinados pelas densidades de corrente de troca. Ao passo que é, em geral, possível exprimir E_c e E_a em termos das concentrações das espécies reactivas por meio da equação de Nernst, é também preciso averiguar a dependência de $i_{o,c}$ e $i_{o,a}$ dessas concentrações [73].

As questões que requerem explicação na área da corrosão em sais fundidos são então:

1. Por que processos pode o solvente reduzir-se, por exemplo,

$$SO_3^{2-}\ a\ SO_2^{2-},\ SO_4^{2-}\ a\ S,\ e\ SO_4^{2-}\ a\ S^{2-},\ Na^+\ a\ Na?$$

2. Quais são os produtos de oxidação do metal possíveis, por exemplo,

$$Fe^{2+},\ Fe^{3+},\ FeO,\ FeS,\ Fe_2O_3,\ FeS_2?$$

3. Quais são as densidades de corrente de troca destes vários pares de espécies e como é que elas dependem das concentrações das espécies redox e das concentrações dos outros constituintes tais como $O^{2-},\ O_2^-,\ SO_3,\ O_2, H_2O,\ OH^-$?

4. São $i_{o,c}$ e $i_{o,a}$ afectados pela superfície do metal, isto é, formam-se filmes e no caso afirmativo essa formação é rápida e tem influência naqueles parâmetros ?

A determinação de densidades de corrente de troca e coeficientes de transferência em sistemas do tipo M/M^{n+}, electrólito fundido, e o estudo do eléctrodo de oxigénio em vários sistemas fundidos, vêm reportados na literatura [12-14, 43, 44, 53, 61, 71]. Enquanto que os processos metálicos são quase

todos rápidos (i_0 varia entre 10^{-1} e 10 Acm^{-2}, havendo uma incerteza introduzida pelas dificuldades em separar impedâncias farádicas e não-farádicas), as espécies envolvidas no eléctrodo de oxigénio e a electródica da decomposição catódica de sulfatos, nitratos e carbonatos continuam a requerer clarificação.

Um melhor conhecimento da química envolvida $(K + O_2 \rightarrow KO_2!)$, do conteúdo dos sistemas (humidade?), da acção dos recipientes (os cerâmicos dissolvem-se ou a Pt actua como um catalizador?), entre outros, virá certamente enriquecer a área da corrosão em sais fundidos e sugerir formas de a evitar.

Pelo acabado de expôr pode concluir-se que há muitas semelhanças entre a corrosão em meios fundidos e a corrosão nas soluções aquosas. No entanto, também há muitas disparidades em particular no que diz respeito ao papel secundário do hidrogénio e ao que se passa na presença de meios corrosivos dotados de condutividade parcial electrónica.

4. NOTA FINAL

Nesta exposição preocupámo-nos com os aspectos básicos das reacções de oxidação em sistemas do tipo metal/gás e das reacções de corrosão em sistemas do tipo metal/sal fundido. Mas, como já foi referido, a corrosão a alta temperatura abrange muitos mais sistemas e processos. Em particular, convém não esquecer as situações em que o material está simultaneamente em contacto com gases e líquidos iónicos, como é o caso da "corrosão a quente" (hot corrosion), entre outros fenómenos. Estes aspectos mais específicos e imbricados são analisados por diversos autores, pelo que concluimos este estudo com uma referência às publicações mais pertinentes em que a corrosão a alta temperatura é tratada, nas suas inúmeras facetas [74-88].

REFERÊNCIAS

1. Fourth International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, European Federation of Corrosion Event no.207, Les Embiez, France, May 20-24, 1996.
2. M. Hara, H. Okumura, T. Nakagawa, Y. Sato e Y. Shinata, J. Japan Inst. Metals, **59**, 1259 (1995).
3. P.F. Tortorelli, J. Nuclear Materials, **191-194**, 965 (1992).
4. J.P.T. Vossen, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, 1994.
5. F. Gesmundo, Proc. High Temperature Materials for Power Engineering 1990, Liège, vol. I, 67, Kluwer Academic Pub., Dordrecht (1990).
6. A. Rahmel e P. Spencer, Oxid. Metals, **35**, 53 (1991).
7. C.A.C. Sequeira e F.D.S. Marquis, Proc. Eurocorr'91, Budapest, vol. I, 307, I. Karl and M. Bod, Eds., Sci. Soc. Mech. Eng., Budapest (1991).
8. P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London (1988).
9. H. Branover, S. Lesin e M. Tsirlin, J. Material Science Letters, **13**, 508 (1994).
10. M. Tsirlin, S. Lesin e H. Branover, Proc. UK Corrosion and Eurocorr'94, Bournemouth, vol. II, 131, The Institute of Materials, London (1994).
11. C.A.C. Sequeira, Molten Salt Forum, **1-2**, 329 (1993).
12. Proceedings of The International Harald A Øye Symposium, Trondheim, Norway, February 2-3, 1995, M. Sorlie, T. Øswald and R. Huglen, Eds., The Norwegian Institute of Technology, Trondheim (1995).
13. R.A Rapp, Ed., High Temperature Corrosion, NACE-6, Houston, U.S.A. (1983).

14. R.B. Diegle e K. Hashimoto, Eds., Corrosion Electrochemistry and Catalysis of Metallic Glasses, The Electrochemical Society, Pernnington, USA (1988).
15. M.G.S. Ferreira e C.A Melendres, Eds., Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).
16. R. Varma e J.R. Selman, Eds., Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes, John Wiley & Sons, Inc., New York (1991).
17. G. Mamantov e R. Marassi, Eds., Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications, D. Reidel, Dordrecht (1987).
18. J.E. Strutt c J.R. Nicholls, Eds., Plant Corrosion – Prediction Materials Performance, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1987).
19. F.D. Richardson e J.H.E. Jeffes, J. Iron Steel Inst., **171**, 165 (1952).
20. O. Kubaschewski, E;. LL. Evans e C.B. Alcock Metallurgical Thermochemistly, Pergamon Press, London (1967).
21. J.D. Cox, D.D. Wagman e V.A. Medvedev, CODATA Key Values for Thermodynamics, Hemisphere, New York (1989).
22. R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Glieser, K.K. Kelly e D.D. Wagman, Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1973).
23. JANAF Thermochemical Tables, 3rd edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, **14**, Supplement no. 1 (1985).
24. G.J. Janz e R.P.T. Tornkins, NSRDS-NBS-61-Part IV, 861pp., US Dept. of Commerce, US Gov't Printing Office, Washington, DC (1981).
25. C.A.C. Sequeira, Conceitos Gerais de Oxidação a Altas Temperaturas, 38 págs., Curso de Aperfeiçoamento sobre Corrosão e Materiais, Centro de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia do Porto (1979).
26. C. Wagner, Z. Phys. Chem., **B21**, 25 (1933).
27. P. Kofstad. High Temperature Oxidation of Metals, John Wiley, New York (1966).
28. J. Bénard, Oxydation des Métaux, Gauthier-Villars, Paris (1962).
29. K. Hauffe, Oxidation of Metals, Plenurn Press, New York (1965).
30. K. Hauffe e A. Rahmel, Z. Phys. Chem., **199**, 152 (1952).
31. S. Mrowec, T. Werber e M. Zastawnik, Corros. Sci., **6**, 47 (1966).
32. C. Wagner, Atom Movements, cap. 8, A.S.M., Cleveland (1951).
33. N. Cabrera e N.F. Mott, Rep. Prog. Phys., **12**, 163 (1948).
34. E.A. Gulbransen, Rev. Sci. Instr., **15**, 201 (1944).
35. P.T. Landsberg, J. Chem. Phys., **23**, 1079 (1955).
36. H.H. Uhlig, Acta Met., **4**, 541 (1956).
37. U.R. Evans, The Corrosion and Oxidation of Metals, Edward Arnold, London (1960).
38. O. Kubaschewski, em Metals and Metallurgy Trust, O. Kubaschewski, A. Cibula e D.C. Moore, Eds., Iliffe Boks, London, p. 3 (1970).
39. C.A.C. Sequeira, Electroquímica e Corrosão de Materiais Metálicos, 149 págs., Primeiro Curso de Especialização em Ciência dos Materiais, Universidade Nova de Lisboa (1977).
40. M.S. Seltzer e R.J. Jaffee, Eds., Defects and Transport in Oxides, Plenum Press, New York (1975).
41. Ø. Johansen e P. Kofstad, J. Mater. Ed., **7**, 909 (1985).
42. M.G. Hocking, V. Vasantasree e P.S. Sidky, Metallic & Ceramic Costings: Production, High Temperature Properties & Applications, Longman Group UK Ltd., Essex (1989).
43. C.A.C. Sequeira e G.S. Picard, Eds., Electrochemical Technology of Molten Salts, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland (1993).
44. M.L. Saboungi e H. Kojima, Eds., Molten Salt Chemistry and Technology, PV93-9, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey (1993).
45. G. Mamantov e R. Marassi, Eds., Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holland (1987).

46. Z.A. Foroulis e W.W. Smeltzer, Eds., Metal-Slag-Gas Reactions and Processes, The Electrochemical Society, New Jersey (1975).
47. S. Petrucci, Ed., Ionic Interactions, Academic Press, New York (1971).
48. G.J. Janz, Materials Science Forum, **73-75**, 707, 715 (1991).
49. C.A.C. Sequeira, Técnica, **37(429)**, 33 (1975).
50. H. Lux, Z. Elektrochem., **45**, 303 (1939).
51. H. Flood, T. Forland e K. Motzfeldt, Acta chem. scand., **6** 257 (1952).
52. C.A.C. Sequeira e M.G. Hocking, Electrochim. Acta, **22**, 1161 (1977).
53. C.A.C. Sequeira, J. Electrochem. Soc., **136**, 2909 (1989).
54. C.A.C. Sequeira, Corrosão e Protecção de Materiais, **3**, 104 (1984).
55. C.A.C. Sequeira e M.G. Hocking, Electrochim. Acta, **23**, 381 (1978).
56. D.Z. Shi e R.A. Rapp, J. Electrochem. Soc., **133**, 849 (1986).
57. B.W. Burrows e G.J. Hills, Electrochim. Acta, **15**, 445 (1970).
58. C.A.C. Sequeira e M.G. Hocking, J. Appl. Electrochim., **8**, 145 (1978).
59. C.A.C. Sequeira e M.G. Hocking, J. Appl. Electrochem., **8**, 179 (1978).
60. C.A.C. Sequeira e M.G. Hocking, Corrosion, **37**, 392 (1981).
61. Y.S. Zhang e R.A Rapp, J. Electrochem Soc., **132**. 734 (1985).
62. R.W. Bryers, Ed., Ash Deposits and Corrosion due to Impurities in Combustion Gases, Hemisphere Publ. Corp., Washington (1978).
63. F.D.S. Marquis e C.A.C. Sequeira, em Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion, J.M. Costa e AD. Mercer, Eds., vol. I, p. 815, The Institute of Materials, London (1993)
64. C.A.C. Sequeira, Técnica, **91/1**, 27 (1991).
65. A. Rahmel, Werkstoffe und Korrosion, **28**, 299 (1977).
66. A. Lumden, Corrosion Science, **1**, 62 (1961).
67. C.A.C. Sequeira, Técnica, **37(427)**, 317 (1975).
68. M. Pourbaix, Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, Edward Arnold, London (1949).
69. R. Littlewood, J. Electrochem. Soc., **109**, 525 (1962).
70. C.A.C. Sequeira, Brit. Corrosion J., **16**, 94 (1981).
71. M. Garcia, Y. Castrillejo, P. Pasquier e G. Picard, Molten Salt Forum, **1-2**, 47 (1993).
72. C.A.C. Sequeira e M.T. Águas da Silva, Corrosão e Protecção de Materiais, **2**, 12 (1983).
73. M. Pourbaix, Lições de Corrosão Electroquímica, Cebelcor, Bruxelas (1987).
74. S. Mrowec, Defects and Diffusion in Solids, Elsevier, Amsterdam (1980).
75. P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, J. Wiley & Sons, New York (1972).
76. P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London (1980).
77 G.E. Murch e A.S. Nowick Eds., Diffusion in Crystalline Solids, Academic Press, Orlando (1984).
78. D.B. Meadowcroft e M.I. Manning, Eds., Corrosion Resistant Materials for Coal Conversion Systems, Applied Science Publishers, London (1983).
79. M.F. Rothman, Ed., Proc. Symp. High Temperature Corrosion in Energy Systems, Detroit (1984), The Metall. Soc. of AIME, Warrendale, PA (1985).
80. E. Bachelet, Ed., Proc. Conf. on High Temperature Materials for Power Engineering, Liège (1990), Kluwer Academic Pub., Dordrecht (1990).
81. G.C. Wood, Oxidation of Metals, **2**, 11 (1970).
82. N.B. Pilling e R.E. Bedworth, J. Inst. Met., **29**, 529 (1923).
83. C.N.R. Rao, Ed., The Chemistry of the Solid State, Marcel Dekker, New York (1974).
84. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5.ª ed., John Wiley, New York (1975).

85. D. Adler, em Treatise on Solid State Chemistry, vol. 2, Defects in Solids, N.B. Hannay, Ed., Plenum Press, New York (1975).

86. R.J.D. Tilley, Defect Crystal Chemistry and its Applications, Blackie & Son Ltd., Glasgow (1987).

87. N.N. Greenwood, Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry, Butterworths, London (1970).

88. M. Chemla e D. Devilliers, Eds., Molten Salt Chemistry and Technology, Trans Tech. Publications, Aedermannsdorf, Switzerland (1991).

BIBLIOGRAFIA RECOMENDADA

N. Birks e G.H. Meier, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, Ltd., London, England (1983).

R.A. Rapp, Ed., High Temperature Corrosion, NACE-ó, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas (1983).

G. Beranger, J.C. Colson e F. Dabosi, Eds., Corrosion of Materials at High Temperatures, Les Editions de Physique, Les Ulis, France (1985).

S. Mrowec e K. Przybylski, Oxidation of Metals, **23**, 107 (1985).

M.G. Hocking e P.S. Sidky, Corrosion Science, **27**, 205 (1987).

M. Pourbaix, Material Science and Engineering, **87**, 303 (1987).

R. Streiff, J. Stringer, R.C. Krutenat e M. Caillet, Eds., High Temperature Corrosion of Materials and Coatings for Energy Systems and Turboengines, Elsevier Sequoia, Lausanne, Switzerland (1987).

R.B. Diegle e K. Hashimato, Eds., Corrosion Electrochemistry and Catalysis of Metallic Glasses, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey (1988).

E. Bachelet, Ed., Proc. Conf. on High Temperature Materials for Power Engineering, Kluwer Acad. Pub., Dordrecht, The Netherlands (1990).

G.Y. Lai, High Temperature Corrosion of Engineering Alloys, American Technical Publishers Ltd, Herts, England (1990).

BRILHA COM A INOVAÇÃO

Curiosidade, dedicação e profissionalismo:
o Grupo EDP especializou-se no futuro.
Actuando em todas as áreas da Engenharia, investiga,
desenvolve projectos, cria soluções inovadoras.
Somos aquilo que construimos. Integramos o progresso.
Premiamos a competência e a criatividade.

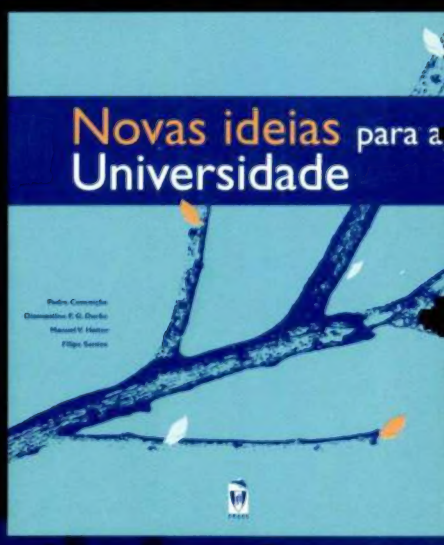
ACEITA O DESAFIO.
CONSTRÓI A TUA CARREIRA.

GRUPO EDP

IST PRESS:

UMA NOVA EDITORA NA ÁREA DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA.

Colecção Ensino da Ciência e da Tecnologia



PRESS

Instituto Superior Técnico • 1096 Lisboa Portugal

Tel.: +351 1 841 76 59 • Fax: +351 1 841 76 14

Email: mmorais@gep.ist.utl.pt

Editamos Saber Científic